



**Rui André Rodrigues
da Silva**

**Implementação de uma linha de produção de cortiça
com borracha**



**Rui André
Rodrigues da Silva**

**Implementação de uma linha de produção de cortiça
com borracha**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Francisco Avelino da Silva Freitas, Professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e o Doutor João Paulo Carmo Oliveira Carvalho, da Amorim Cork Composites.

Dedico este trabalho ao meu avô Jaime.

O júri

presidente

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar – Departamento de Química – Universidade de Aveiro

Diretora de curso do Mestrado Integrado em Engenharia Química da Universidade de Aveiro

Doutor António Augusto Areosa Martins

Professor Auxiliar – Departamento de Eng. Ambiente / Faculdade de Ciências Naturais,
Engenharia e Tecnologia – Universidade Lusófona de Portugal

Doutor João Paulo Carvalho

Diretor Técnico – Laboratórios de Qualidade e Desenvolvimento do Produto – Amorim Cork
Composites, S.A.

Agradecimentos

À Amorim Cork Composites pela oportunidade, confiança e apoio que me deram para realizar esta dissertação;

Ao Dr. João Paulo Carvalho, meu co-orientador na empresa, pela oportunidade, ensinamentos, conhecimento e paciência, pelas críticas construtivas que me ajudaram imenso a crescer neste trabalho e sobretudo pela fantástica orientação;

Ao Dr. Francisco Avelino Freitas, professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, meu orientador pela Universidade de Aveiro, pelo empenho e persistência na busca de um trabalho sempre melhor, nos ensinamentos e orientação;

Ao Sr. Joaquim Leal, encarregado geral das linhas de aglomeração de cortiça com borracha, por toda a disponibilidade, por toda a paciência, por todos os ensinamentos quer em termos teóricos, quer práticos, por me apoiar em todos os momentos e me transmitir força e coragem, mas sobretudo pela enorme amizade;

Ao Álvaro Batista, Lurdes Libório, Marta Reinas e Fábio Silva por todos os conselhos, por todo o conhecimento transmitido e apoio ao longo de todo este trabalho;

A toda a minha família e amigos que me apoiaram sempre, nas melhores e principalmente piores fases deste percurso;

Aos meus pais, Delfim e Fátima, pelos conselhos, paciência, dedicação, por sempre acreditarem em mim e principalmente por nunca desistirem;

À minha namorada, Diana, que sempre acreditou em mim, que me fez pensar mais à frente e querer sempre mais neste meu percurso. Pela paciência principalmente nesta fase complicada, pela dedicação, apoio, carinho e amor.

Palavras-chave

Compósito Cortiça-Borracha, Amorim Cork Composites, Linha de produção Cortiça-Borracha, Vulcanização, Estufas de Convecção, Monitorização e Controlo de Temperatura

Resumo

O objetivo desta dissertação era otimizar o processo de produção de blocos aglomerados de cortiça com borracha, de forma a melhorar a qualidade do produto final, focando grande parte do tempo de trabalho e pesquisa no processo de vulcanização, que à data de realização deste trabalho, era onde se concentravam os maiores problemas de qualidade.

Para tentar perceber o porquê da má vulcanização começou por se fazer um estudo da circulação de calor dentro das estufas de convecção, principalmente em torno dos moldes na parte inferior que eram onde se detetavam maiores problemas, tendo acabado por se concluir que o excesso de moldes dentro da estufa e a proximidade com que os carros ficavam junto das portas afetavam a circulação de calor no interior.

Com o aumento da capacidade de produção foi necessário adquirir uma estufa de convecção nova e com base no estudo e histórico de valores de temperatura registados anteriormente, optou-se por uma estufa com um sistema de transmissão de calor para o interior da estufa diferente do que já era utilizado nas estufas já existentes.

O controlo de temperaturas das estufas era feito unicamente com um controlador do tipo PID ligado a uma sonda que se encontrava no topo da estufa, a meio, e este emitia sinal de abertura e fecho de válvulas para entrar ou fechar a válvula de abastecimento de termofluido. Como não existia um registo de temperaturas nas estufas, foram instalados sensores em vários pontos das unidades: entrada, meio e saída do equipamento. Estes sensores, acoplados a um novo sistema de registo permitiu um acompanhamento sistemático dos ciclos de vulcanização. Com estas modificações ficamos com registos em formato digital de todas as variações de temperaturas, e quebras de abastecimento de termofluido ao longo de todo o ciclo de vulcanização, e com isto pode-se cruzar informações para despiste de problemas de má vulcanização, tendo as rejeições por má vulcanização baixado de 17,4% para 3%.

Foi adquirida uma prensa de corte para Linha de aglomeração, logo após o empilhamento de folhas. Além de melhorar o aspeto dos blocos que são vendidos inteiros para o cliente, ajuda a reduzir a rejeição por cantos partidos (de 24,4% para 3,5%), quebras e porosidade.

Por fim foi montado um sistema de arrefecimento dos moldes, após a vulcanização, para se reduzir o tempo de arrefecimento, em especial nos meses de Verão, passando de 24 horas de arrefecimento para 15 horas, reduzindo em 9 horas o ciclo de produção.

Keywords

Cork-Rubber Composite, Amorim Cork Composites, Cork-Rubber production line, Vulcanization, Convection Ovens, Temperature Monitoring and Control

Abstract

The aim of this work was to optimize the production process of agglomerated cork-rubber blocks, in order to improve the quality of the final product, focusing much of the time and research in the vulcanization process, where the largest quality problems were found.

To try to understand why the poor vulcanization occurs we started by making a heat circulation study within the convection ovens, particularly around the molds at the bottom that was where major problems appears. It was concluded there it is where the excess of molds inside the ovens and the proximity of the cars to the gateways affected the heat circulation inside.

With the production increase capacity, it was necessary to purchase a new convection oven and based on the study and historical temperature values recorded previously, we selected an oven with a heat transmission system different that was already used in existing ovens.

The oven control temperature was made with only one PID controller connected to a temperature sensor that was in the top of the oven, in the middle, emitting an opening/closing signal to the thermofluid control valve supply. As there was missing a temperatures recording at the convection ovens, sensors were installed at various points of the units: entry, middle and exit of the machine. Those sensors coupled to a new registration system were installed for a systematic monitoring of vulcanization cycles. With these modifications we begun to have historical records in digital format of all the temperatures variations and thermofluid supply breaks down during the vulcanization cycle. Rejections by poor vulcanization declined 17.4% to 3%. Additionally, it was placed a shear press machine in the line after the sheet piling. This improved the appearance of the whole blocks that are sold to the client, helping to reduce the rejection by broke corners (from 24,4% to 3,5%), sheet breaks and porosity.

Finally, it was acquired a cooling system for the molds after vulcanization, to reduce the cooling time, in particular during the summer months, allowing to reduce up to 9 hours reducing the production cycle time.

ÍNDICE

Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xix
Lista de Abreviaturas.....	xx
1. Introdução	1
1.1 A Empresa.....	2
1.1.1 Amorim Cork Composites (ACC).....	2
1.2 A Cortiça.....	2
1.3 A Borracha	5
1.3.1 Borracha Natural (NR)	6
1.3.2 Borracha de Estireno-Butadieno (SBR)	7
1.3.3 Borracha de Butadieno- Acrilonitrilo (NBR)	7
1.3.4 Borracha de Policloropreno (CR).....	8
1.3.5 Borracha de Etileno-Propileno-Dieno (EPDM)	8
1.4 Vulcanizantes	9
1.4.1 Enxofre	9
1.4.2 Peróxidos	10
1.5 Aceleradores	11
1.6 Ativadores e Retardantes	12
1.7 Cargas	13
1.7.1 Negro de Fumo	14
1.7.2 Sílicas sintéticas – Cargas Claras Ativas e Semi-ativas	15
1.7.3 Carbonato de Cálcio e Caulino – Cargas Claras Inativas.....	16
1.8 Vulcanização.....	16
1.8.1 Efeitos da Vulcanização	18
1.8.2 Grau de Vulcanização.....	18
1.8.3 Estágios de Vulcanização	18
1.8.4 Mecanismos de transferência de calor no processo de vulcanização	20

1.8.5	Transferência de calor por Condução	20
1.8.6	Transferência de calor por Convecção	21
2.	Linha de aglomeração cortiça com Borracha (Linha <i>CR</i>)	23
2.1	Produção de Cortiça com Borracha	23
2.2	Banbury (Internal Mixer)	25
2.3	Compósito de Cortiça com Borracha	26
2.4	Produto Final	27
3.	Otimização da Linha de Aglomeração Cortiça com Borracha	29
3.1	Processo de vulcanização na Linha <i>CR</i>	29
3.1.1	Medições de temperaturas ao longo da vulcanização	31
3.1.2	Alteração da quantidade de carros nas estufas e posicionamento	34
3.2	Instalação de nova estufa de vulcanização	36
3.3	Controlo de temperaturas das estufas ao longo da vulcanização	38
3.4	Controlo da temperatura do termofluído	40
4.	Melhorias adicionais na Linha <i>CR</i>	43
4.1	Instalação de prensa de corte na linha de aglomeração	43
4.2	Sistema de refrigeração de moldes	46
5.	Impacto das melhorias efetuadas na linha <i>CR</i>	49
6.	Conclusões	53
7.	Propostas de trabalhos futuros	55
8.	Referências	57
	Apêndice A: Resultados das medições realizadas com as sondas nas estufas	61
	Apêndice B: Exemplos de medições de temperaturas de blocos	65
	Apêndice C: Instrumentação	67
	• Termopares	67
	• Termorresistências	68
	Apêndice D: Especificação Termofluído	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagem representativa do descortiçamento da cortiça virgem.[4]	3
Figura 2 - Formação de rede molecular reticulada.[23]	17
Figura 3 - Curva reométrica.	19
Figura 4 - Condução de calor através de uma parede.....	21
Figura 5 – Transferência de calor por convecção através de um fluido em movimento. [25]	22
Figura 6 - Fluxograma de processo de produção da Linha CR.	23
Figura 7 – À esquerda imagem do Banbury da Linha CR1; À direita corte transversal de um Banbury.	26
Figura 8 - Exemplos de materiais feitos em Cortiça com Borracha.[2]	27
Figura 9 - Blocos produzidos na Linha CR	27
Figura 10 – Imagem das estufas gémeas 1 e 2. A abertura das portas é feita na vertical e existe um arrasto no chão que coloca os carros com os moldes empilhados lá dentro.	30
Figura 11 - A imagem da esquerda mostra o interior de uma das estufas; A imagem da direita representa as alhetas e a sua posição no interior de uma das estufas.	30
Figura 12 – Controlador PID de temperatura de uma das estufas. Na parte superior verifica-se a temperatura lida no momento, e na parte inferior o valor do set-point. Esta imagem ilustra o quadro controlador das estufas antes deste trabalho.	31
Figura 13 - Gráfico de comparação de valores de temperatura registados em diversos pontos da estufa em comparação com o controlador.....	32
Figura 14 - Comparação dos valores de temperatura em torno do ultimo molde da estufa em comparação com os valores do controlador.....	33
Figura 15 - Imagem da posição dos moldes perto das portas das estufas quando estas estão carregadas.	34
Figura 16 - Posição dos moldes de maiores dimensões nos carros e dos carros com os mesmos moldes entre si.....	35
Figura 17 - Comparação dos valores de temperatura em torno do ultimo molde da estufa em comparação com os valores do controlador, para uma estufa com 7 carros.....	36
Figura 18 – À esquerda imagem das fendas no interior da estufa 3 para distribuição de calor. À direita imagem do interior da estufa 3.	37

Figura 19 – A foto da esquerda e meio mostra a posição das novas sondas de temperatura no interior das estufas 1 e 3 respetivamente. A foto da direita mostra-nos a colocação das sondas no exterior da estufa 1.	39
Figura 20 - Registador de temperaturas da estufa 3.	39
Figura 21 - Registo de temperatura do termofluído à entrada das estufas 1 e 2.....	41
Figura 22 - Blocos produzidos na Linha CR no arranque da linha.	43
Figura 23 - Empilhamento de folhas.	44
Figura 24 - Imagem da prensa de corte instalada na Linha CR.....	44
Figura 25 - Blocos produzidos com prensa de corte.	45
Figura 26 - Local onde foi colocada a prensa de corte, novos sensores e registadores, e sistema de arrefecimento no fluxograma do processo de produção.	46
Figura 27 - Blocos inchados, desmoldados ainda quentes.	46
Figura 28 - Refrigeradores de moldes instalados na cobertura da fábrica.....	47
Figura 29 - Condutas de ar frio para o arrefecimento dos moldes.	47
Figura 30 - Gráfico da evolução da percentagem de rejeições devido a má vulcanização no ano 2015.	49
Figura 31 - Gráfico da evolução da percentagem de rejeições devido a cantos partidos ao longo do ano 2015.	50
Figura 32 - Gráfico da evolução da percentagem de rejeições devido a porosidade ao longo do ano 2015.	51
Figura 33 – Exemplo de temperaturas de saída de blocos de uma estufa com 7 carros.....	65
Figura 34 – Exemplo de temperaturas de saída de blocos da estufa 3.	66
Figura 35 - Exemplo de termopar tipo K.....	67
Figura 36 - Exemplo de um ciclo de vulcanização registado pelo registador YOKOGAWA.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela de classes de aceleradores.	12
Tabela 2 - Resultados obtidos das medições de temperaturas na lateral de 3 moldes do último carro da estufa e o molde do meio do 7º carro.	61
Tabela 3 - Resultados obtidos das medições de temperaturas em torno do último molde da estufa com 8 carros.	62
Tabela 4 - Resultados obtidos das medições de temperaturas em torno do último molde da estufa com 7 carros.	63

LISTA DE ABREVIATURAS

ACRÓNIMOS SIGNIFICADO/ UNIDADES

ACC	Amorim Cork Composites
CBS	N.ciclohexil-2-benzotiazol sulfonamida
CR	Borracha de Policloropreno
CR	<i>Cork-Rubber</i> (Cortiça-Borracha)
DPG	Difenilguanidina
EPDM	Borracha de Etileno-Propileno-Dieno
MB	Master-Batch
MBT	2-mercaptobenzotiazol
NBR	Borracha Butadieno-Acrilonitrilo
NR	Borracha Natural
PID	Controlador proporcional integral derivativo
SBR	Borracha de Estireno-Butadieno
SMED	<i>Single minute Exchange of Die</i> (troca rápida de ferramentas)
TMTD	Dissulfureto de tetrametiltiurame

SÍMBOLOS

h	Coefficiente de transferência de calor ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)
k	Condutividade térmica ($\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)
Q	Calor (W)
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho realiza-se no âmbito da disciplina de Dissertação, do curso Mestrado Integrado em Engenharia Química, da Universidade de Aveiro, e tem como tema “Otimização e Implementação de uma Linha de Aglomeração de Cortiça com Borracha”, da empresa Amorim Cork Composites.

O objetivo desta dissertação passa por propôr e implementar métodos que ajudem a melhorar o processo produtivo bem como o produto final.

A empresa sugeriu focar este trabalho no processo de vulcanização, que à data de início deste trabalho era onde se concentrava o maior problema desta linha de aglomeração.

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos. O primeiro capítulo é a Introdução, o segundo refere-se à linha de aglomeração de cortiça com borracha (linha *CR*), o terceiro à otimização da Linha *CR*, o quarto capítulo são as conclusões tiradas neste trabalho e finalmente o quinto Propostas de trabalho futuro a realizar na Linha *CR*.

Na introdução apresenta-se uma revisão bibliográfica acerca da empresa e dos materiais utilizados na produção de blocos de cortiça com borracha (cortiça, borrachas, Vulcanizantes, Aceleradores, Ativadores e Retardantes e Cargas). O segundo capítulo é sobre a linha *CR*, correspondente à produção de cortiça com borracha, equipamentos utilizados, o processo de vulcanização e os fenómenos de transferência de calor relacionados com esse processo e o produto final. O terceiro capítulo, referente à Otimização da Linha *CR* aborda os problemas de vulcanização que a linha tinha no início deste trabalho, o que foi feito para melhorar esses problemas. No quarto capítulo estão apresentadas melhorias adicionais que foram propostas e implementadas em outros pontos da linha de produção. Segue-se um quinto capítulo onde demonstra o impacto que todas as melhorias tiveram na linha de produção, principalmente nas taxas de rejeição por produto não-conforme. Finalmente são dadas as conclusões e recomendações para trabalhos futuros bem como melhorias.

1. INTRODUÇÃO

1.1 A EMPRESA

1.1.1 Amorim Cork Composites (ACC)

Em 1963 foi fundada a Corticeira Amorim, Lda, com o objetivo de reaproveitar os resíduos de cortiça que são gerados pela Amorim & Irmãos, Lda na produção de rolhas. Assim, a Corticeira Amorim reaproveita os resíduos de cortiça para a produção de granulados e aglomerados, abrindo assim uma nova área de negócio com a criação de um novo conjunto de aplicações em cortiça.[1]

O tempo, a evolução industrial e o conhecimento da matéria-prima e dos processos de produção, permitiram o surgimento de novos produtos e novas oportunidades de negócio que contribuíram para o crescimento da empresa.[1]

Em 2008 surgiu a Amorim Cork Composites (ACC), fruto de uma reorganização do grupo e da fusão de algumas empresas dentro do próprio grupo. Nesta nova unidade, foram consolidadas a Corticeira Amorim Industria, empresa responsável pela produção e acabamento de compósitos de cortiça e a Amorim Cork Composites, que produz produtos de cortiça com borracha. [2]

Em 2015, a unidade responsável pela produção de compósitos de cortiça com borracha de Corroios foi transferida para a ACC em Mozelos, uma vez que a unidade de Corroios representava um elevado custo em termos logísticos.

A ACC possui unidades produtivas nos EUA, Espanha e na China.

1.2 A CORTIÇA

A cortiça consiste no revestimento exterior do tronco e ramos do sobreiro (*Quercus Suber L.*), que se desenvolve na zona da costa mediterrânea, estando a maior produção localizada na península ibérica. É constituída por um material celular, polimérico, com origem no felogénio. É um material muito leve, compressível, impermeável a líquidos e gases, bom amortecedor acústico e antivibrático e resistente ao fogo.[3]

Em Portugal, é um dos principais produtos de exportação, tendo um papel muito importante na economia, quer pelo montado, um biótopo agro-florestal, quer pela transformação industrial.[3]

Existem vários tipos de cortiça de entre os quais se destacam os seguintes:

- Cortiça Virgem: é a primeira cortiça produzida pelo sobreiro. É extraída quando a árvore atinge as dimensões consideradas pela prática florestal como adequadas para o primeiro descortiçamento (para idades entre 20-35 anos). Esta cortiça serve apenas para a produção de aglomerados, uma vez que é um material muito retorcido, devido a esforços tangenciais e radiais a que está sujeito, devido ao crescimento da árvore.[3]
- Cortiça Segundeira: é a cortiça proveniente da segunda extração. Como o sobreiro, nesta altura, ainda se encontra numa fase jovem, verifica-se um forte engrossamento do tronco, fazendo com que esta cortiça apresente ainda muitas fraturas verticais, servindo também apenas para a produção de aglomerados.[3]
- Cortiça Amadia: é a cortiça proveniente da árvore já adulta. Esta cortiça apresenta-se como uma camada uniforme, com poucas fraturas e de pequena profundidade, uma vez que já não se encontra sujeita a esforços de crescimento tão acentuados. Esta cortiça serve de matéria-prima para um vasto número de aplicações, de entre as quais se destacam as rolhas.[3]



Figura 1 - Imagem representativa do descortiçamento da cortiça virgem.[4]

1. INTRODUÇÃO

Em Portugal, o período de crescimento da cortiça necessário para atingir a espessura necessária ao processamento industrial, é cerca de 9 anos, altura em que se faz o descortiçamento do sobreiro. A remoção da cortiça é feita manualmente, através de corte e arrancamento. Após a remoção as pranchas de cortiça são secas ao ar durante 6 meses, aproximadamente, e cozidas num banho de água a 100°C durante uma hora.[3]

❖ **Composição Química da Cortiça**

A cortiça pertence à classe dos materiais celulares. Esta denominação deve-se ao facto da cortiça ser constituída por células, com propriedades especiais, devido ao tipo de estrutura que apresenta.[3]

As células da cortiça são poliédricas, fechadas e ocas, e constituem 15% do volume do sólido.[3]

Os modelos propostos para a estrutura da parede celular da cortiça têm por base o conhecimento sobre a parede celular das madeiras. Considera-se assim que a parede celular é constituída por parede primária, secundária e terciária com diferentes composições químicas.[3]

A estrutura da parede celular da cortiça constitui, ainda hoje, um assunto controverso, nomeadamente no que se refere à existência de canalículos na parede celular e à topoquímica (localização dos diferentes componentes químicos na parede celular). Quanto à estrutura propriamente dita, esta divide-se em secções, a secção tangencial, transversal e radial.

O composto principal da parede celular é a suberina. A suberina é um poliéster de origem natural (biopolímero), responsável pela flexibilidade e baixa permeabilidade da cortiça e que se encontra associado à lenhina, que é o segundo componente estrutural mais importante da parede celular. Existem, também, outros componentes estruturais mas presentes em menor percentagem, como é o caso dos polissacáridos celulose e hemiceluloses.[3]

❖ **Comportamento da Cortiça em compressão**

Sendo a cortiça um material anisotrópico, faz com que as suas propriedades elásticas e inelásticas à compressão sejam avaliadas nas direcções principais (tangencial, transversal e radial). Através dos resultados de ensaios de compressão uniaxial e olhando à estrutura da cortiça, considera-se, para pequenas deformações, apenas a compressão radial e numa

qualquer direção não-radial, isto porque as propriedades nas direções não-radiais são aproximadamente iguais entre si.[3]

1.3A BORRACHA

Até 1930, apenas a borracha natural estava à disposição da indústria. Era possível fabricar produtos com várias propriedades recorrendo à utilização de diversos aditivos.

Com o aparecimento das borrachas sintéticas surge uma maior possibilidade de adaptar as formulações às especificações dos produtos, uma vez que existe uma maior variedade de aditivos e polímeros disponíveis.[5]

O consumo de borracha em todo o mundo divide-se entre borracha natural e borracha sintética. A borracha sintética representa 65% de todo o consumo global e a borracha natural (NR) representa 35%. Entre as borrachas sintéticas, a SBR (borracha de estireno- butadieno) é a mais importante, representando 18% da produção total, seguida pela BR (borracha de polibutadieno) e por uma série de polímeros especiais, como os NBR (borracha de acrilonitrilo), polímeros halogenados, EPDM's, silicones, uretanos e acrilatos. [6]

A borracha natural é produzida, maioritariamente no extremo oriente – Indonésia, Malásia, Vietnam – e na África tropical, enquanto que a borracha sintética é produzida em vários países industrializados. [7][6]

Os pneus são o destino de mais de metade da produção mundial de borracha natural e borracha sintética. A restante é utilizada numa vasta gama de produtos industriais e de consumo, que vão desde componentes automóveis a membranas para rins artificiais.[7]

A estrutura das borrachas é baseada em cadeias moleculares longas, muito enroladas, ligadas entre si, formando uma rede tridimensional. Para que este material se possa tornar num material elástico útil e estável deve ser vulcanizado numa gama razoável de temperaturas. O processo de vulcanização decorre sob pressão, em moldes metálicos, e a temperaturas entre os 140°C e os 180°C. O tempo de vulcanização varia desde alguns minutos até várias horas, estando dependente do sistema utilizado e do componente que se está a produzir. [7][8]

Uma borracha pode originar produtos com propriedades relativamente diferentes, como na dureza, elasticidade ou resistência à tração, dependendo da formulação utilizada.

1. INTRODUÇÃO

Ainda assim, as propriedades típicas dessa borracha, como a resistência ao óleo e ao envelhecimento, ficam inalteradas nos diversos produtos.[7]

A propriedade principal de um elastômero é a capacidade de recuperação após sofrer uma deformação devido a compressão, tração, entre outras. Também oferece combinações de propriedades que não se consegue obter com outro tipo de materiais. Geralmente são materiais com baixa densidade, com excelentes propriedades de isolamento elétrico e com elevado grau de resistência química. São ainda resistentes às vibrações e ao choque, impedem a passagem do calor e do som, têm elevada resistência à abrasão e ao desgaste.[8]

As borrachas têm capacidade de aderir a fibras têxteis e a metais, o que permite aumentar muito o leque de aplicações. Através da junção de elastômeros com metais é possível obter componentes que combinam a deformabilidade dos elastômeros com a rigidez dos metais. [7] As propriedades das borrachas são dependentes da temperatura e do tempo e podem degradar-se em determinados ambientes.[8]

1.3.1 Borracha Natural (NR)

A borracha natural provém do poliisopreno que é encontrado na seiva (látex) da *Hevea Brasiliensis*, árvore conhecida, vulgarmente, pelo nome de Seringueira. É obtida através da coagulação do látex. A borracha natural reage com o enxofre a temperaturas muito altas formando reticulações, passando de um estado viscoso a um estado elástico.[7], [9]

A borracha natural comercial possui uma pequena quantidade de outros componentes, como antioxidantes naturais e ativadores de vulcanização.[10]

Os compósitos vulcanizados de borracha natural possuem boa resistência à tração, boa elasticidade, boa resistência ao calor e a baixas temperaturas, boa flexibilidade e excelentes propriedades dinâmicas. Tem alta permeabilidade ao gás, mas resistência limitada ao envelhecimento e ao ozono. No entanto, a borracha natural não é resistente a agentes oxidantes (hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, ácido nítrico e óleos minerais).[7]

Com o desenvolvimento, melhoramento, inovação e especialização das borrachas sintéticas, a borracha natural tem vindo a ser substituída, sobretudo para utilização em peças mais técnicas que necessitam de elevada resistência ao calor, ao envelhecimento e resistência em contacto com líquidos como óleos, fuéis, solventes, etc.[7]

Ainda assim, a borracha natural ainda é bastante utilizada no fabrico de apoios de borracha, devido à sua elevada resiliência, aderência eficaz aos metais, elevada resistência à fadiga e à propagação de fendas e reduzida histerese.[7]

1.3.2 Borracha de Estireno-Butadieno (SBR)

A borracha SBR é a borracha sintética mais utilizada. É um copolímero de estireno e de butadieno. Grande parte da SBR é produzida em emulsão, mas os métodos de polimerização em solução têm vindo a ser desenvolvidos e a ganhar mais popularidade.[7][11][12]

Esta borracha, em comparação com a borracha natural, apresenta melhor resistência à abrasão e a variações climáticas, mas a sua resistência ao rasgamento e a baixas temperaturas, é inferior à da borracha natural.

A SBR é maioritariamente utilizada na indústria dos pneus. No entanto, é aplicada também em diversas outras áreas como no calçado, fios elétricos, mangueiras, correias, pavimentos, esponjas, produtos moldados, produtos farmacêuticos, cirúrgicos e sanitários.[3][4][11][12]

1.3.3 Borracha de Butadieno- Acrilonitrilo (NBR)

As NBR são copolímeros de acrilonitrilo e butadieno. A propriedade mais importante deste tipo de borrachas é a resistência à absorção de óleos, gasóleos e gorduras. Esta borracha possui ainda baixa permeabilidade ao gás, flexibilidade moderada a baixa temperatura e propriedades de isolamento elétrico.[5][6][11][13] Este tipo de borrachas são classificadas de acordo com a quantidade de acrilonitrilo, sendo que quanto maior for a quantidade deste monómero presente no polímero, maior é a sua resistência à tração e a sua resistência a óleos. Uma menor quantidade de acrilonitrilo, aumenta a resiliência e elasticidade da borracha e melhora a sua flexibilidade a baixas temperaturas. A sua utilização é limitada por uma gama de temperaturas entre os -20°C e os 120°C. [8]

Uma das vantagens das NBR é não dilatarem quando em contacto com gasolina, óleos ou gordura, acrescentando ainda que, nesta característica, são superiores à maioria das borrachas. No entanto, possuem uma limitada resistência térmica e têm por isso vindo a ser substituídas por outras borrachas mais resistentes ao calor, em aplicações de elevada exigência.

1. INTRODUÇÃO

1.3.4 Borracha de Policloropreno (CR)

A borracha de policloropreno são vulgarmente conhecidas pelo nome Neoprene, que é uma marca comercial, e resultam da polimerização do cloro-preno.

Sem a utilização de qualquer aditivo de modificação, o produto obtido pela polimerização do cloropreno é duro e insolúvel, impossível de processar, tendo que se decompor a cadeia do polímero para obter pontos de clivagem.[14]

Os produtos que contêm borracha de policloropreno na sua composição possuem boa resistência a más condições meteorológicas, aos agentes químicos, ao envelhecimento e ao ozono. Possuem boas características mecânicas e boa elasticidade a temperaturas baixas (-40°C), são muito pouco inflamáveis e apresentam boa resistência a temperaturas elevadas (entre 100°C e 120°C). Apresentam uma permeabilidade ao gás muito semelhante à da NBR mas bastante inferior à NR e à SBR. Os materiais com Neoprene apresentam uma boa resistência química aos óleos parafínicos, uma resistência média a hidrocarbonetos alifáticos e aos óleos nafténicos e uma fraca resistência a hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos clorados e solventes polares. [14]

1.3.5 Borracha de Etileno-Propileno-Dieno (EPDM)

A borracha de etileno-propileno-dieno pertence ao grupo das borrachas de etileno-propileno, onde existem duas variedades de borrachas que são os co-polímeros (EPM) e os terpolímeros (EPDM). Atualmente é uma das borrachas mais utilizadas.[10]

O aumento de consumo de borracha EPDM deve-se às excelentes propriedades que este tipo de borracha possui. De destacar a resistência ao ozono e a extremas condições climáticas, a boa resistência a alguns agentes químicos, a boa flexibilidade a baixas temperaturas, boa resistência ao calor e à oxidação, boas propriedades de isolamento elétrico. Ainda de referir que a borracha EPDM é de fácil processamento (seja misturação, injeção ou extrusão) e tem a possibilidade de ser trabalhada com quantidades de cargas elevadas.[9], [13], [14], [15]

As propriedades dos produtos vulcanizados de EPDM vão depender do tipo de borracha EPDM utilizada e do tipo de vulcanização, que pode ser por enxofre (EPDM) ou por peróxidos (EPM e EPDM). Como já foi referido anteriormente, este tipo de borracha confere boa resistência ao calor e ao envelhecimento, boa elasticidade e bom poder isolante, boa resistência à luz solar e a baixas temperaturas, ótima resistência ao ozono e boa

resistência a alguns agentes químicos. Entre os agentes químicos, destaca-se a resistência à água quente e ao vapor, ao líquido de travões à base de glicol, ácidos orgânicos e inorgânicos diluídos, a soluções salinas, ao óleo de silicone e a soluções de carbonato de cálcio e de carbonato de potássio. O EPDM não é resistente aos hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e clorados.[16]

Entre as várias aplicações da EPDM, podemos destacar a indústria automóvel (tubos, mangueiras para radiadores e cablagens), a indústria de caixilharia e em muitas outras aplicações, como membranas de borracha para telhados, paredes laterais de pneus, vedantes, cabos, coberturas de rolos, isoladores e distribuição de água potável.[17]

1.4 VULCANIZANTES

1.4.1 Enxofre

O enxofre é utilizado para vulcanizar borrachas insaturadas, com ligações duplas. É o vulcanizante mais utilizado na indústria por várias razões, como:[7]

- Mais económico;
- Melhores propriedades mecânicas;
- Possibilidade de vulcanização por ar quente;
- Ajuste mais simples entre o início da vulcanização e o patamar de vulcanização;
- Maior flexibilidade na composição;

A vulcanização é determinada pelo sistema de vulcanização, pelo tempo e pela temperatura de vulcanização. O módulo da borracha é tanto maior, quanto maior for o número de reticulações formadas na vulcanização. As reticulações vão depender da quantidade de vulcanizante utilizado, da atividade do vulcanizante e do tempo de reação. Ao número de reticulações formadas chama-se grau de vulcanização.[7], [18]

Com a utilização do enxofre pode formar-se diferentes tipos de reticulações, estruturas mono, di e polissulfídicas, consoante a quantidade e atividade de outros aditivos presentes na composição, principalmente dos aceleradores. As propriedades dos produtos vulcanizados dependem do número e tipo de reticulações formadas. As quantidades e tipos de cargas e plastificantes utilizados, têm um efeito considerável nas propriedades dos

1. INTRODUÇÃO

produtos vulcanizados, mais forte que a densidade de reticulação. As diferentes estruturas de reticulação são obtidas conforme o sistema de vulcanização utilizado, como diferentes quantidades de enxofre.[7]

O uso em grandes quantidades do enxofre na vulcanização convencional pode tornar-se um problema, uma vez que o enxofre pode migrar para a superfície, dificultando uma futura adesão. A migração do enxofre pode ser distinguida pela formação de uma camada na superfície do composto de borracha, e depende da solubilidade nos diferentes tipos de borracha.[7], [10], [18]

Existem dois tipos de enxofre para formulações de compostos de borracha, o enxofre normal e o enxofre insolúvel. O enxofre é cristalino e rômbo. O enxofre é um pouco solúvel nas borrachas, desde cerca de 1 parte de enxofre por 100 de borracha natural à temperatura ambiente, até 5 partes a 75°C. Um composto de borracha natural que contém 3 partes de enxofre, vai dissolver-se durante o processo de mistura mas após arrefecimento, o enxofre que migrou para a superfície vai cristalizar, alterando a aparência da superfície. Este fenómeno é designado por “*sulphur bloom*”, que também pode acontecer nos compostos já vulcanizados.[15]

1.4.2 Peróxidos

A utilização de peróxidos como vulcanizante acontece em borrachas saturadas ou que não contêm nenhum grupo reativo com capacidade de formar reticulações. Os peróxidos não entram na cadeia dos polímeros, apenas formam radicais que formam ligações carbono-carbono com cadeias ligadas do polímero. Ao se utilizar peróxidos na vulcanização praticamente só se formam ligações do tipo carbono-carbono. Os peróxidos possuem a capacidade de reagir mais rapidamente com outros compostos das formulações de borracha do que o enxofre, fazendo com que o uso de óleos e antioxidantes neste tipo de vulcanização seja restringido.[7], [10]

Praticamente todos os antioxidantes, plastificantes e óleos reduzem a eficiência de vulcanização dos peróxidos. Esta eficiência depende da quantidade e do tipo de óleo, antioxidante ou plastificante utilizado.[7]

Em comparação com a vulcanização com o enxofre, a vulcanização com peróxidos tem algumas vantagens. De destacar a simplicidade nas formulações, risco de pré-

vulcanização mais reduzido, utilização de temperaturas de vulcanização mais elevadas sem haver risco de reversão. Os compostos vulcanizados com peróxidos também têm melhores propriedades, como melhor resistência ao envelhecimento por ação do calor, melhor resistência à compressão mesmo a temperaturas elevadas, boa flexibilidade a baixas temperaturas, boas propriedades elétricas e não corrosão de metais.[7], [19]

Existem também algumas desvantagens no uso de peróxidos. O preço da formulação é mais elevado, os produtos são mais sensíveis a óleos, a antioxidantes, a resinas e ao oxigênio. A utilização de peróxidos reduz a resistência à abrasão dos vulcanizados, a tensão de rotura e a resistência ao rasgamento, em comparação com a vulcanização com enxofre.[19]

1.5 ACCELERADORES

Quando se utiliza somente enxofre como agente de vulcanização, a reação de reticulação com o calor é bastante lenta, mesmo a temperaturas muito elevadas, o que leva a tempos de vulcanização muito longos. Com estas condições, a reticulação é ineficiente, com valores de resistência e propriedades de envelhecimento também pouco satisfatórias.[7]

Assim, a função dos aceleradores é controlar o tempo e temperatura de vulcanização. Com a ajuda dos aceleradores consegue-se vulcanizar em muito menos tempo e melhorar as propriedades dos compostos vulcanizados. Existe uma vasta gama de aceleradores e combinações de aceleradores para se conseguir obter um grande número de propriedades diferentes nos compostos vulcanizados.[7], [10]

Consoante o tipo de acelerador utilizado, pode-se obter maior ou menor resistência ao envelhecimento e contribui também para o valor de resistência à compressão obtido.[7]

Os aceleradores são classificados de diversas formas. Existem os orgânicos ou inorgânicos, ácidos ou básicos. Podem ainda ser classificados de acordo com a sua composição química ou pela velocidade de vulcanização.[15], [19]

Na Tabela 1 estão representadas algumas classes de aceleradores, grupo químico e velocidade de vulcanização.[15]

1. INTRODUÇÃO

Tabela 1 - Tabela de classes de aceleradores.

Aceleradores	Grupo Químico	Velocidade de vulcanização
BA, HMT	Aldeído aminas	Lenta
DPG, DOTG	Guanidinas	Lenta
MBT, MBTS, ZMBT	Tiazóis	Média
ZBDP	Tiofosfato	Muito rápida
CBS, TBBS, MBS, DCBS	Sulfanamidas	Rápida com ação retardante
TMTM, TMTD, DPTT, TBzTD	Tiurames	Muito rápida
ZDMC, ZDEC, ZDBC, ZBEC	Ditiocarbamates	Muito rápida

Os aceleradores podem ainda ser classificados em aceleradores primários e aceleradores secundários. Esta classificação está relacionada com a fase da formulação em que estes aceleradores são utilizados. Por exemplo, no caso da Linha CR, para fabrico dos blocos, produto final, a mistura ocorre em duas etapas, e na primeira são utilizados aceleradores primários, e na segunda etapa aceleradores secundários. São exemplos de aceleradores primários as sulfanamidas e os tiazóis. Os aceleradores secundários são as guanidinas, os tiurames e os ditiocarbamatos.[15]

1.6 ATIVADORES E RETARDANTES

Os ativadores que são mais utilizados na indústria de produção de borracha são o ácido esteárico e o óxido de zinco. Os iões de zinco tornam-se solúveis devido à formação do sal que resulta da reação entre o ácido esteárico e o óxido de zinco.[15]

O uso de retardantes nos compostos de borracha não é tão comum como o uso de ativadores. São os ativadores que aumentam o efeito dos aceleradores, e os retardantes previnem a pré-vulcanização durante a produção dos compostos, isto porque faz com que a vulcanização aconteça mais tarde.[15]

Os ativadores estão divididos em ácidos orgânicos, compostos inorgânicos e substâncias alcalinas. Como foi referido anteriormente, o óxido de zinco e o ácido esteárico são o sistema mais utilizado de ativadores. O porquê deste sistema ser tão eficaz ainda não se sabe ao certo, mas vários estudos indicam que o ácido esteárico reage com o óxido de zinco, formando estearato de zinco, composto que é solúvel na borracha e ajuda o processo de reticulação. Nas formulações em que a borracha de policloropreno (Neoprene) é utilizada, é comum se utilizar em simultâneo óxido de zinco e óxido de magnésio.[15]

Já nas formulações com cargas claras, é utilizado outro ativador, como o polietilenoglicol ou o dietilenoglicol. A utilização destes ativadores faz com que a vulcanização seja ativada de fato, isto evita que as cargas brancas adsorvam os aceleradores e retardem a vulcanização. [15]

1.7 CARGAS

A utilização de cargas tem um papel importante para se obter as propriedades desejadas nos produtos vulcanizados. São exemplos de cargas o caulino, sílica, carbonato de cálcio e negro de fumo. Estes são adicionados às formulações de borracha para que algumas características sejam atingidas nos produtos finais, como resistência à abrasão, resistência a tração ou até mesmo para redução de custos a nível de produção.[6], [7]

O nível de reforço que as cargas conferem aos compostos de borracha vai depender de vários aspetos, sendo um dos mais relevantes o tipo de interface que se cria entre a carga e a borracha. Onde se pode verificar mais facilmente o efeito reforçante das cargas é na capacidade de alterar a viscosidade e as propriedades de um composto à medida que a quantidade da carga aumenta. Existem cargas, não reforçantes que conferem pequenos aumentos na viscosidade dos composto e que até pioram as suas propriedades mecânicas. Estas cargas são designadas por cargas inativas ou cargas não reforçantes, como por exemplo o carbonato de cálcio. Quando as cargas conferem pequenas alterações das propriedades das borrachas, são chamadas de cargas semi-ativas, sendo o caulino um bom exemplo. São exemplos de cargas altamente reforçantes as sílicas sintéticas de grande área superficial e a generalidade dos negros de fumo.[7], [20]

No geral as cargas são classificadas como cargas claras e negro de fumo. A classificação das cargas claras faz-se tendo em conta a sua composição química e são alguns exemplos a sílica, o caulino, o carbonato de cálcio e alguns óxidos metálicos, como o óxido de zinco. Cada classe de cargas possui diferentes graus de atividade. O negro de fumo e a sílica são cargas com alta e média atividade. Por outro lado, o carbonato de cálcio é uma carga inativa.[7]

O reforço é explicado por forças de interação que são desenvolvidas entre os elastómeros e as cargas, o que permite a transferência de carga da fase elastomérica para a cortiça. Estas forças são baseadas em forças de van der Waal's ou ligações químicas fortes.

1. INTRODUÇÃO

A estrutura das cargas e a composição química à sua superfície são muito importantes. As ligações que se formam fazem com que haja um aumento da rigidez, causado pela menor mobilidade das cadeias de polímero. As interações entre o polímero e a carga são afetadas pela reatividade do elastômero. Portanto, quando se refere a uma carga ativa ou inativa, deve ter-se em conta um polímero específico. As ligações duplas das moléculas podem ser polarizadas pelos centros ativos da superfície da carga e assim influenciar as reações. Dependendo da origem das cargas, estas podem ter grupos funcionais diferentes. Na superfície do negro de fumo existem grupos fenólicos, carboxilo, quinona e hidroxilo, podendo formar-se ligações reativas de hidrogénio ou outras, assim como radicais livres. Assim, a estrutura da superfície e os seus centros ativos e a área superficial total, são os responsáveis pelos efeitos de reforço. O efeito da área superficial total fica mais compreensível assumindo que, estatisticamente, uma área superficial maior leva à possibilidade de um maior número de centros de absorção. [7]

1.7.1 Negro de Fumo

Anualmente, a nível mundial, são produzidos cerca de 2,5 milhões de toneladas de negro de fumo (ou negro de carbono). Este valor só se atingiu devido às propriedades reforçantes que o negro de fumo possui, propriedades essas que são a base da indústria dos pneus e da borracha.[7]

Existe uma enorme variedade de negros de fumo, e cada um confere propriedades específicas aos compostos. A escolha do tipo de negro de fumo utilizado tem uma grande importância numa formulação, para que esta tenha as especificações desejadas para um determinado produto.[6]

As propriedades dos produtos vulcanizados que têm negro de fumo na sua composição dependem de alguns fatores como a quantidade de negro utilizado, o tipo de borracha, a estrutura e o tamanho da partícula.[21]

Existem três tipos de negros de fumo:[7]

- Negro de fumo *Furnace*
- Negro de fumo *Channel*
- Negro de fumo *Thermal*

O negro de fumo resulta da combustão incompleta de hidrocarbonetos ou “cracking” térmico. O negro de fumo mais utilizado e mais importante para a indústria da borracha é o negro de fumo *furnace*. É obtido a partir de um óleo ou gás queimado com excesso de ar, obtendo-se assim uma massa turbulenta de gases quentes em que é injetada a restante matéria prima, que pode ser um óleo residual muito aromático e com baixo teor de asfalteno. Os negros de fumo *furnace* possuem baixo teor de oxigénio e a sua superfície é neutra ou alcalina. A classificação do negro é feita de acordo com o índice de adsorção de iodo e com a sua estrutura. As diferenças na superfície e na estrutura do negro revelam-se nas propriedades da borracha. Quando a adsorção de iodo é elevada, significa que o efeito de reforço também será elevado. Os negros com uma estrutura elevada causam boa dispersão na mistura, viscosidade elevada no composto, elevada resistência ao desgaste e dureza alta. Os negros com estrutura baixa dão origem a um aquecimento dinâmico baixo, uma alta resistência à tração e ao corte e boa resistência ao crescimento de fissuras em flexão e tensões baixas.[7], [20]

1.7.2 Sílicas sintéticas – Cargas Claras Ativas e Semi-ativas

As sílicas reforçantes são de origem sintética e conferem várias vantagens aos compostos de borracha. De destacar a resistência ao corte, a melhor adesão dos compostos em vários produtos e a redução do potencial térmico das formulações com borracha. A sílica possui duas propriedades importantes para a sua utilização nos compostos com borracha, o tamanho das partículas e a extensão de hidratação. Mas contém também outras propriedades físicas relevantes como a composição química, pH e a absorção a óleos.[6]

Em comparação com partículas do mesmo tamanho de negro de fumo, a resistência à tração e ao corte da sílica e do negro são muito idênticos, mas a sílica não confere o mesmo grau de reforço. Possui ainda uma resistência à abrasão mais baixa que o negro, assim como os valores de alongamento e dureza. Estas diferenças podem desaparecer com a adição de agentes compatibilizadores. As sílicas são mais reforçantes em borrachas como a NBR (polímero polar), do que na SBR (polímero apolar). [6], [7]

As sílicas puras (ácidos de silício) são sintéticas e consideradas cargas muito ativas enquanto que os silicatos de cálcio podem ser de origem natural e são considerados cargas

1. INTRODUÇÃO

semi-ativas. Os compostos vulcanizados que possuem na sua composição grandes quantidades de silicatos de cálcio são materiais elásticos e muito macios. Como a sua atividade é baixa, os silicatos de cálcio são mais fáceis de processar do que as sílicas. Os silicatos de alumínio são ainda menos ativos que os de cálcio. A utilização de silicatos de alumínio faz com que não se consiga obter as mesmas propriedades nos compostos vulcanizados, que se obtêm com a utilização de sílica e silicatos de cálcio.[7]

1.7.3 Carbonato de Cálcio e Caulino – Cargas Claras Inativas

O Carbonato de Cálcio e o Caulino são as cargas claras inativas mais utilizadas quando se pretende tornar mais baratas, em termos de formulação, quer misturas claras, quer misturas com negro de fumo. O caulino é uma rocha composta por minerais do grupo caulinite. Existem caulinos duros e macios. Os caulinos macios são, normalmente, cargas inativas. Por outro lado, os caulinos duros são considerados cargas semi-ativas, isto porque são capazes de conferir às borrachas algum reforço, que é evidenciado por boa resistência à abrasão, à tração e por módulos elevados.[7], [22]

Em relação aos carbonatos de cálcio, estes podem ser distinguidos por produtos naturais moídos, lavados e precipitados. À semelhança do caulino, existem carbonatos de cálcio que conferem cargas semi-ativas às borrachas. Nas condições ideais e apropriadas, consegue-se precipitar carbonato de cálcio muito fino, com partículas tão pequenas que podem acabar por ter alguma ação reforçante.[7]

1.8 VULCANIZAÇÃO

A borracha não vulcanizada é um material plástico muito pouco resistente, não mantém a sua forma original quando sujeita a uma deformação e é muito pegajosa, sendo que tem a mesma consistência que uma pastilha elástica.[23]

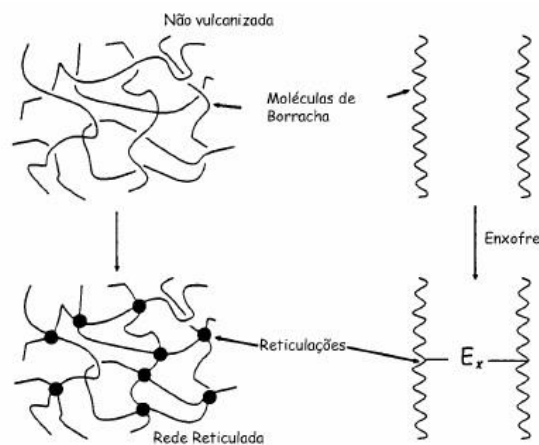


Figura 2 - Formação de rede molecular reticulada.[23]

O primeiro método de vulcanização conhecido pertence a Charles Goodyear.[23] Este processo consiste em aquecer borracha natural com enxofre e foi utilizado pela primeira vez em Springfield em 1841. Desde então que este processo tem vindo a ser desenvolvido e os artigos em borracha a melhorar.[23]

O termo vulcanização é normalmente aplicado a materiais elastoméricos. É um processo de formação de ligações químicas permanentes entre cadeias moleculares. A vulcanização aumenta a elasticidade e diminui a plasticidade dos materiais, através da formação de uma rede molecular reticulada(Figura 2).[23]

A teoria da elasticidade das borrachas diz que a força para resistir a uma deformação é proporcional ao número de cadeias de polímero por unidade de volume de elastómero.[21] Uma cadeia é um segmento molecular linear de polímero entre junções da rede. Um aumento do número de junções ou reticulações origina um aumento no número de cadeias capazes de reticular.[23] Uma reticulação pode ser constituída por um grupo de átomos de enxofre numa cadeia curta, um único átomo de enxofre, uma ligação carbono-carbono, um radical orgânico polivalente, um agrupamento iónico ou um ião metálico polivalente.[23] Este processo consiste num aquecimento da borracha misturada com agentes de vulcanização dentro de um molde sob pressão.[23] Os agentes de vulcanização geralmente são enxofre e peróxidos, como já mencionado anteriormente, ou outros agentes.[7]

1. INTRODUÇÃO

1.8.1 Efeitos da Vulcanização

A vulcanização altera ligações químicas entre cadeias moleculares. As moléculas de borracha ficam ligadas entre si em junções que se encontram espaçadas ao longo das cadeias poliméricas. A vulcanização deve ocorrer na forma final do produto, isto porque a borracha após este processo torna-se num *thermoset*, e deixa de poder ser processada por nenhum método baseado em fluxo, como num misturador, injetora, extrusora, entre outros.[23]

As estruturas químicas que se formam durante a vulcanização podem aumentar umas propriedades e diminuir outras. [11]

1.8.2 Grau de Vulcanização

O número de reticulações que se formam durante a vulcanização depende da quantidade de agentes de vulcanização utilizados, da sua atividade e do tempo de reação. Na vulcanização por enxofre que é a mais utilizada, formam-se vários tipos de reticulações, dependendo da quantidade e da atividade de outros aditivos utilizados. As propriedades resultantes da borracha vulcanizada dependem muito do tipo de reticulações.[7]

1.8.3 Estágios de Vulcanização

A formação de uma estrutura tridimensional aumenta a rigidez (módulo) de um composto. Ao seguir o aumento do módulo versus tempo de vulcanização, permite acompanhar de forma contínua o processo. O método mais usado para medir este processo chama-se gráfico reométrico ou curva de cura (Figura 3) e pode ser dividida em diversas fases. Existe a pré-cura no início da vulcanização, sub-vulcanização, zona ótima de vulcanização e sobre-vulcanização.[7], [11]

Durante a pré-cura o composto de borracha ainda flui, mas dependendo dos agentes químicos utilizados (vulcanizantes, aceleradores e ativadores), este período pode ser mais lento ou mais rápido. Durante a fase de sub-vulcanização a maioria das propriedades da borracha ainda não se encontram completamente desenvolvidas. A vulcanização deve continuar até à fase ótima.[11]

Com a observação das curvas reométricas é possível obter informação acerca da velocidade de cura, da rigidez desenvolvida, do tempo ótimo de cura, ou seja, do momento

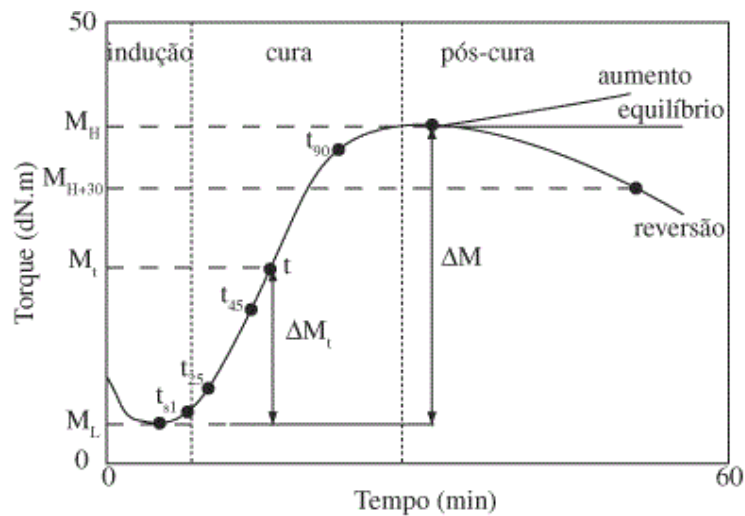


Figura 3 - Curva reométrica.[33]

a partir do qual o módulo já não aumenta significativamente, e da reversão e degradação do composto.[11]

Na indústria de produção de borracha os testes de reometria servem para avaliar a qualidade da mistura e são utilizados para determinar as características de processamento e de vulcanização dos compostos de borracha.[11]

O reómetro consiste essencialmente num aparelho que contém dois pratos aquecidos e um registador de torque ao longo do tempo. É colocada uma amostra numa cavidade térmicamente regulada, à temperatura de vulcanização escolhida e a resistência oferecida, o torque, pelo composto é medida em função do tempo.[11]

Os resultados dos testes reométricos para compostos de borracha são geralmente expressos numa curva reométrica, como a que se encontra na Figura 3, onde os parâmetros mais relevantes nestas curvas são:[11]

Torque mínimo (ML) – reflete a viscosidade de uma composição à temperatura de vulcanização considerada.

Tempo de pré-vulcanização (t_s) – Representa o início da vulcanização;

Torque máximo (MH) – reflete o módulo do vulcanizado;

T90 – é também designado por tempo ótimo de vulcanização e é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo.

1. INTRODUÇÃO

1.8.4 Mecanismos de transferência de calor no processo de vulcanização

A transferência de calor ocorre no sentido das zonas onde a temperatura é mais baixa, ou seja, ocorre do corpo de maior temperatura para o de menor temperatura. Existem 3 mecanismos de transferência de calor, condução, convecção e radiação. Os mecanismos dependem se a transferência de calor ocorre através de sólidos ou de fluídos, entre sólidos separados por fluidos, entre fluidos separados por uma superfície sólida ou entre superfícies sólidas entre as quais não existe matéria.[24]

Para a realização deste trabalho foram considerados apenas os fenómenos de condução e convecção.

1.8.5 Transferência de calor por Condução

A condução de calor está relacionada com a transferência de calor ao nível molecular, por transferência de energia sensível. As partículas que se encontram com maior temperatura são mais energéticas e transferem parte da energia rotacional, translacional e vibracional que possuem por contacto com outras partículas que possuem menos energia. Assim, a transferência dá-se no sentido das menores temperaturas, ou seja, do de maior temperatura para o de menor temperatura, no sentido do gradiente (dT/dx) negativo. Esta transferência ocorre em sólidos, líquidos e gases.

A condução é descrita pela lei de Fourier, como mostra a *equação 1*.

O calor que é transferido por unidade de tempo, Q_x , é proporcional à área de transferência ($A=W \times H$, m^2) perpendicular ao fluxo de calor, e ao gradiente de temperaturas (dT/dx). A condutividade térmica, k_T , é uma propriedade física do material. Utiliza-se um sinal negativo visto ser necessário sempre que o gradiente seja negativo, isto para que o calor transferido por convecção tome um valor positivo.

$$\dot{Q}_{cond} = -k_T \times A \times \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

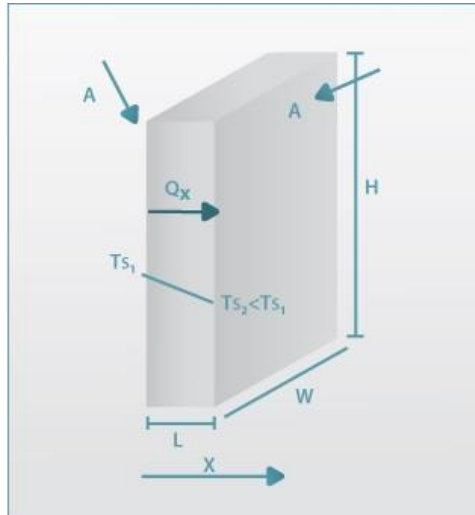


Figura 4 - Condução de calor através de uma parede.[25]

Os materiais que possuem elevada condutividade térmica, como os metais, a parede desse material oferece pouca resistência à transmissão de calor por condução, e a queda de temperaturas através da parede é baixa. Nestes casos estamos perante bons condutores de calor. Já os materiais que têm condutividade térmica baixa são considerados maus condutores de calor, sendo mesmo considerados simplesmente por isolantes. Estes isolantes são utilizados para revestimentos de condutas, tetos e paredes, de forma a minimizar as perdas de calor para o exterior. Geralmente, a condutividade térmica é maior nos sólidos, ficando mais baixa quando passamos para líquidos e ainda mais baixa nos gases.

No caso de geometria cilíndrica e esférica, como no caso de escoamento de fluidos no interior de tubagens onde parede está mais quente ou mais fria, ou em depósitos esféricos contendo fluidos armazenados), e considerando o fluxo de calor exclusivamente na direção radial, a área de transferência não é constante ao longo do raio.[24], [25]

1.8.6 Transferência de calor por Convecção

O processo de transferência de calor é acelerado através da existência de um fluido em movimento (líquido ou gás), se o fluido mais frio (T_∞), ficar em contacto com uma superfície mais quente (T_s) como mostra a Figura 5. Esta transferência ocorre simultaneamente com a transferência de calor ao nível molecular (transferência por condução) sendo mais eficaz. Para compreender este fenómeno é necessário conhecer a dinâmica do escoamento de fluidos em contacto com superfícies. O movimento pode ser provocado por diferenças de densidades resultantes do aquecimento do fluido ou por agentes

1. INTRODUÇÃO

externos, como pela atuação de um agitador, de uma bomba centrífuga ou mesmo de uma ventoinha. No caso da diferença de densidades, a convecção diz-se que é natural ou livre, enquanto que no caso dos agentes externos diz-se que a transferência de calor se processa por convecção forçada.[24]

Mesmo que um fluido se encontre em repouso, a diferença de temperaturas gera diferenças de densidade no seio do fluido, o que é suficiente para provocar um movimento ascendente do fluido mais quente. Geralmente, a convecção é definida de uma maneira mais abrangente, associando-se a condução e a transferência de calor na presença de um movimento macroscópico de fluido. A *equação 2*, conhecida como Lei de Newton para o arrefecimento, mostra um modelo criado para o cálculo da velocidade de transferência de calor que traduz o resultado em conjunto dos dois fenómenos de transferência.

Quando a velocidade do fluido diminui, tendendo para zero, a contribuição da convecção deixa de ser relevante em comparação com a condução.[24]

O h representa o coeficiente de transferência de calor ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$), A é a área de transferência de calor perpendicular ao fluxo de calor e o ΔT é a diferença de temperaturas ($T_S - T_\infty$) em que T_S é a temperatura de uma superfície e T_∞ é a temperatura do fluido que a envolve.[24]

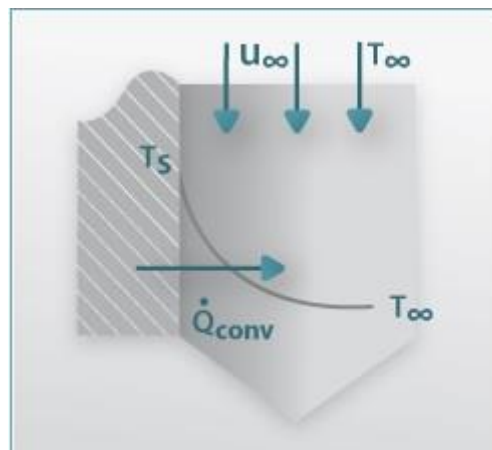


Figura 5 – Transferência de calor por convecção através de um fluido em movimento. [25]

$$Q_{conv} = h \times A \times \Delta T = h \times A \times (T_S - T_\infty) \text{ (W)} \quad (2)$$

2. LINHA DE AGLOMERAÇÃO CORTIÇA COM BORRACHA (LINHA CR)

2.1 PRODUÇÃO DE CORTIÇA COM BORRACHA

A cortiça-borracha resulta da aglomeração de vários produtos. Diferenciando-os de acordo com a função que desempenham no aglomerado, têm-se o produto base (elastômero), a carga ativa (granulado de cortiça), os plastificantes, as cargas inertes, os ativadores, os vulcanizantes, os aceleradores e os antioxidantes. O processo industrial de fabrico pode resumir-se no fluxograma apresentado na Figura 6.

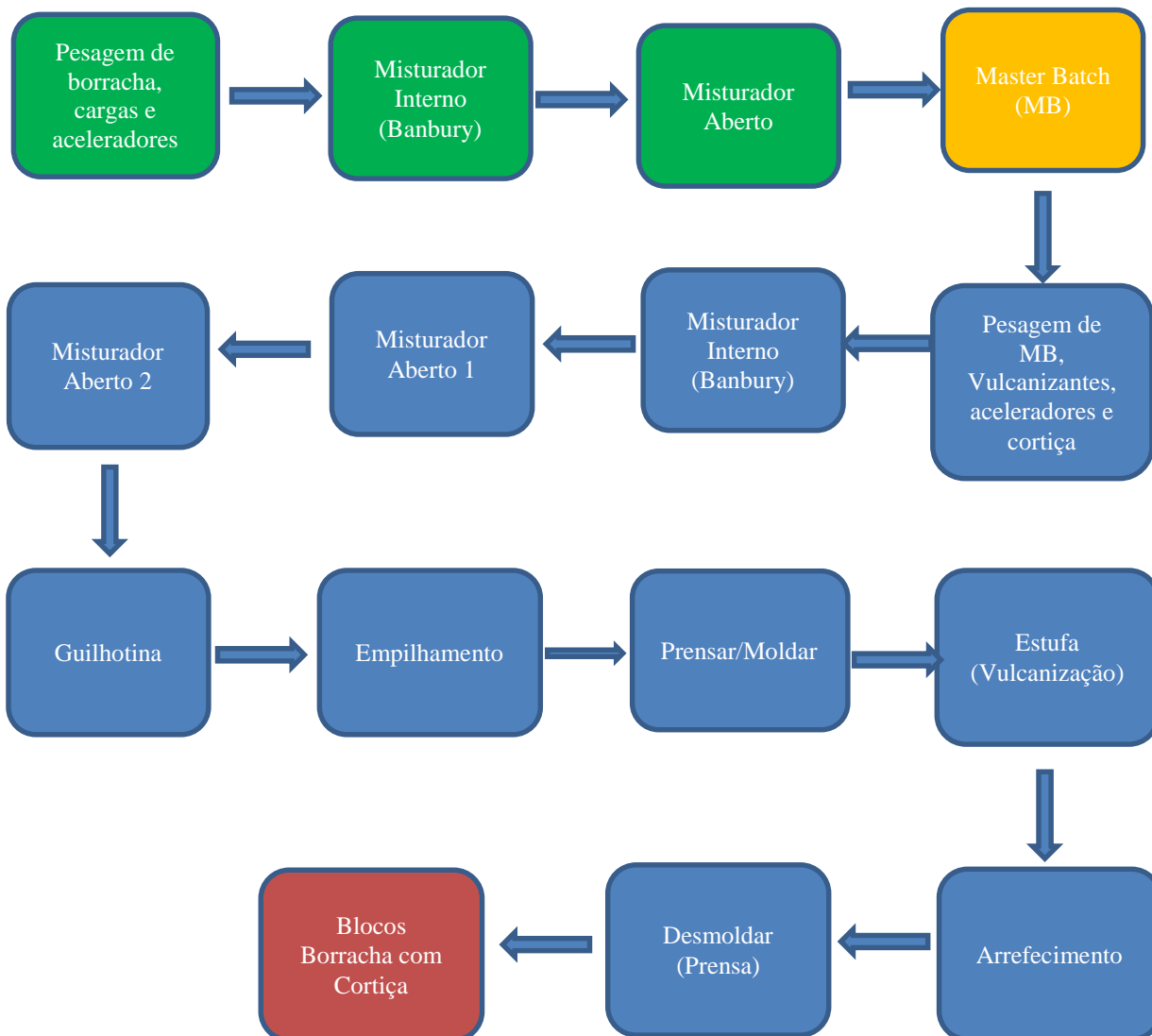


Figura 6 - Fluxograma de processo de produção da Linha CR.

2. LINHA DE AGLOMERAÇÃO CORTIÇA COM BORRACHA (LINHA CR)

Apesar da aparente simplicidade, este é um processo onde existem diversas variáveis que é necessário controlar para que o produto final cumpra os requisitos. Alguns dos parâmetros do processo mais relevantes - deve considerar-se a pesagem dos produtos, o tempo de mistura, a temperatura da mistura, a altura do bloco antes da moldagem, o peso do bloco, o tempo de vulcanização e a temperatura de vulcanização.

O processo de fabrico de blocos na linha *CR* ocorre em duas etapas (ver Figura 6). Na primeira etapa é produzida Master-Batch (MB) que é uma das matérias primas utilizadas no fabrico de blocos de cortiça com borracha. A MB consiste numa mistura de borracha, com aceleradores, cargas e óleos, em quantidades controladas consoante a especificação. Esta mistura é colocada no misturador interno do tipo *Banbury* e após atingir uma temperatura específica, normalmente superior a 100°C, é descarregada para um misturador aberto. A MB é então retirada do misturador em forma de banda, enrolada e com peso controlado (uma MB dá origem a várias bandas, consoante o peso, podendo variar entre sete a dez unidades).

A segunda etapa tem início na pesagem dos aceleradores, vulcanizantes, granulado de cortiça e MB. Após a pesagem todos estes produtos são colocados no misturador interno (*Banbury*). A mistura é descarregada, por tempo ou temperatura máxima de mistura, num misturador aberto. O misturador aberto serve para homogeneizar a mistura proveniente do *Banbury* e dispersar melhor algum granulado de cortiça e MB que tenham ficado mal dispersos.

Do primeiro misturador aberto a mistura passa a um segundo misturador aberto, que tem a mesma função do primeiro e daí é cortada uma placa de mistura, com uma largura específica, conforme a largura do molde onde vamos produzir o bloco. Essa placa segue num tapete onde vai ser cortada posteriormente numa guilhotina, com um comprimento específico, e com a ajuda de uma pinça, as placas de mistura de cortiça com borracha são empilhadas numa balança até atingir o peso pretendido para esse referência e dimensão.

O conjunto das placas empilhadas segue depois para dentro de um molde onde é prensado e posteriormente fecha-se o molde. Os moldes após saírem da prensa são colocados em carros, e cada carro leva 5 moldes em altura. Os carros depois de completos (com 5 moldes) seguem para uma linha de espera para entrarem na estufa. Cada estufa leva um conjunto de 8 carros, cada um com 5 moldes, o que faz um total de 40 moldes por estufa.

A estufa é pré-aquecida sem moldes até atingir uma temperatura de 162°C. Quando é atingida essa temperatura e quando os 8 carros já se encontram em espera, abre-se as portas e faz-se o carregamento da estufa. Ao ser carregada a estufa baixa a temperatura e então após o fecho das portas deixa-se que ela atinja novamente os 162°C e a partir daí começa-se a contar 10 horas para ocorrer a vulcanização (ou cura).

Após atingidas as 10 horas de vulcanização as portas da estufa abrem e o operador, com auxílio de uma sonda e de um registrador, mede a temperatura em blocos pré-definidos, consoante a sua posição dentro da estufa (o molde contém um pequeno furo onde o operador pode espetar a sonda no bloco). A temperatura mínima de saída dos blocos da estufa, de maneira a garantir a boa vulcanização, é de 130°C. Se os blocos não estiverem a essa temperatura são colocados novamente na estufa mais 1 ou 2 horas até ser atingida essa temperatura mínima. Se ainda assim não atingirem a temperatura os blocos são retirados da estufa e marcados para análise por parte da qualidade.

Após um mínimo de 12h de arrefecimento os blocos voltam à prensa onde são desmoldados e marcados lateralmente com a respetiva referência comercial e data fabrico.

2.2 BANBURY (INTERNAL MIXER)

O misturador interno (Banbury) é onde ocorre a etapa de mistura. Este incorpora os ingredientes (granulados de cortiça e químicos) aos elastómeros de acordo com as condições do processo, como a temperatura, a pressão e o tempo de mistura, que estão definidos para cada referência produzida. O Banbury consiste numa câmara de mistura fechada com dois rotores helicoidais que giram em sentido contrário e com velocidades diferentes. A mistura e o cisalhamento ocorrem entre a câmara e os rotores e também entre os rotores. A mistura é mantida dentro da câmara por um pistão pneumático, sendo a descarga feita pela parte inferior da máquina. Como o misturador é fechado, gera-se uma grande quantidade de calor durante a mistura devido às forças de cisalhamento. Para controlar este aumento de temperatura, o Banbury possui um sistema de circulação de água, entre os 15°C e os 30°C, para arrefecer os rotores, câmara de mistura e a porta de descarga.[26] A Figura 7 mostra uma imagem em corte de um Banbury. O Banbury da Linha *CR* tem uma capacidade de 160 litros.

2. LINHA DE AGLOMERAÇÃO CORTIÇA COM BORRACHA (LINHA CR)

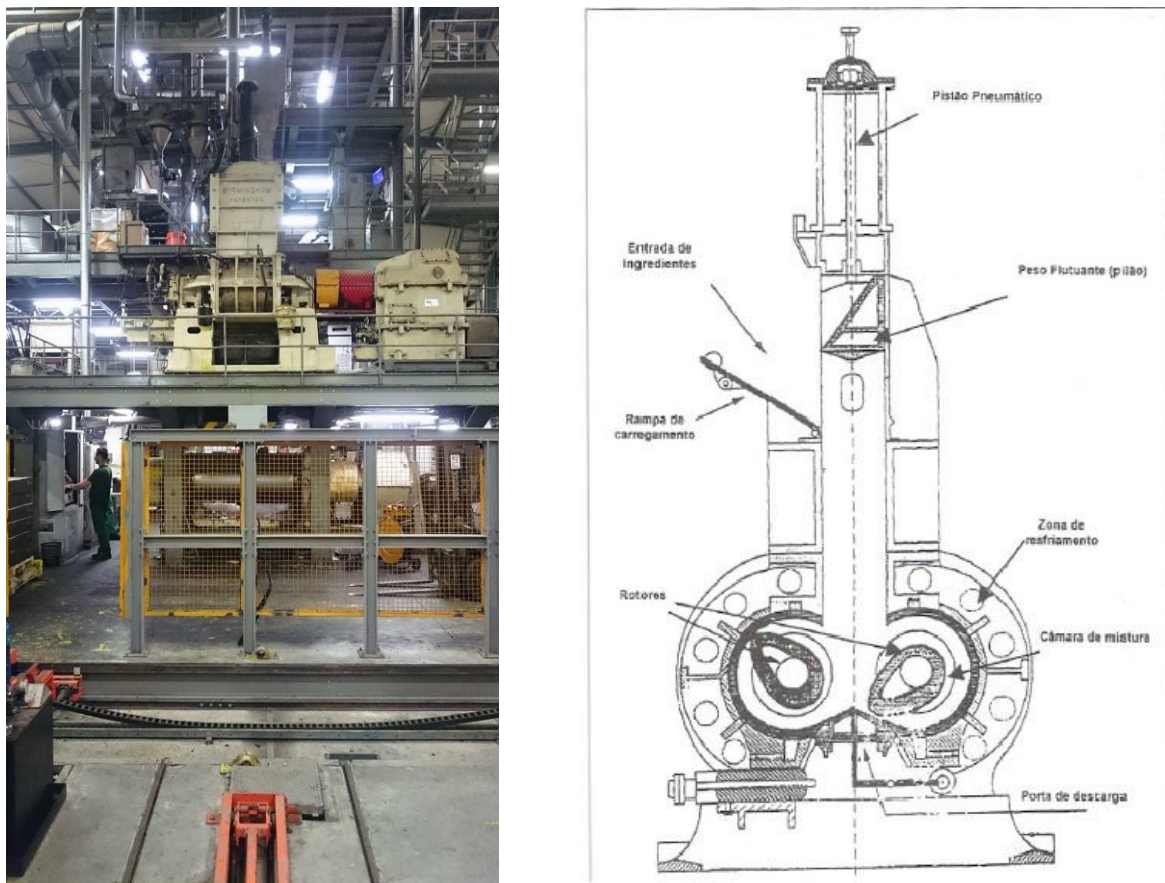


Figura 7 – À esquerda imagem do Banbury da Linha CR1; À direita corte transversal de um Banbury.

2.3 COMPÓSITO DE CORTIÇA COM BORRACHA

A cortiça com borracha, conhecida como CorkRubber (CR) foi desenvolvida inicialmente para a utilização em juntas de vedação para óleos destinadas à indústria automóvel. A ACC é líder mundial na produção deste tipo de compósitos e produz várias composições de cortiça com borracha para diversas aplicações, como juntas, material antivibrático e de isolamento acústico, material para pavimentos, material de calçado, punhos de ferramentas e de canas de pesca, material para uso doméstico e material de escritório. As juntas feitas em cortiça com borracha são utilizadas em caixas de engrenagens, transmissões, tampas de válvulas, reservatórios de óleo, contadores de gás, bombas de óleo e de água, vedantes estáticos de óleo, solventes, massas lubrificantes, vedantes de água, ar e outros fluidos e transformadores. [27], [2], [28]

A Figura 8 mostra exemplos de materiais produzidos a partir de cortiça com borracha.

2. LINHA DE AGLOMERAÇÃO CORTIÇA COM BORRACHA (LINHA CR)

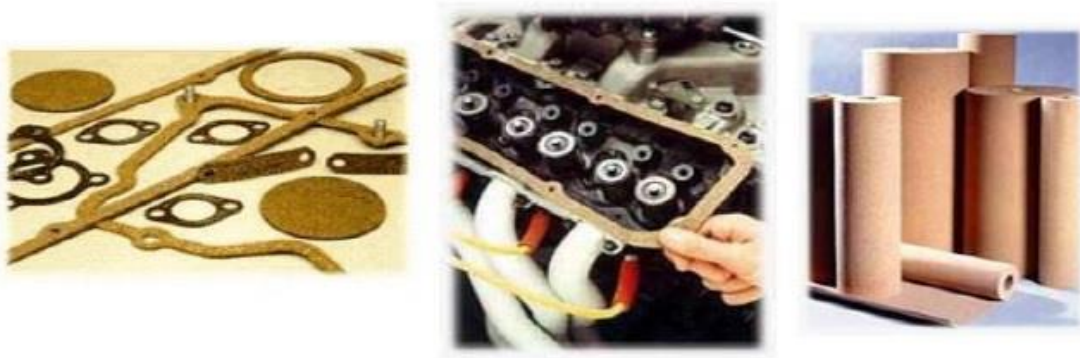


Figura 8 - Exemplos de materiais feitos em Cortiça com Borracha.[2]

2.4 PRODUTO FINAL

O produto final da linha *CR* são blocos de aglomerados de cortiça com borracha. Estes blocos podem ser vendidos inteiros, ou então passam por alguns processos de transformação, como laminagem, lixagem e corte.

Estes produtos são destinados maioritariamente à indústria automóvel para fabrico de juntas de vedação de óleos de lubrificação de motores e transmissões, mas também para reservatórios de óleo, contadores de gás, bombas de óleo e de água, vedantes estáticos de óleo, solventes, massas lubrificantes, vedantes de água, ar e outros fluidos e transformadores.

Os blocos de cortiça com borracha podem ser produzidos em diversas dimensões, desde 915x915x51 mm até 1270x1040x152 mm e com pesos que podem variar entre os 25 e os 240 Kg.

A Figura 9 mostra alguns exemplos de blocos produzidos na linha *CR*.



Figura 9 - Blocos produzidos na Linha *CR*

2. LINHA DE AGLOMERAÇÃO CORTIÇA COM BORRACHA (LINHA CR)

3. OTIMIZAÇÃO DA LINHA DE AGLOMERAÇÃO CORTIÇA COM BORRACHA

Visto ser uma linha de produção recentemente transferida da unidade existente em Corroios, a Linha de aglomeração de Cortiça com Borracha (Linha *CR*) da ACC apresentava problemas no processo de produção, sendo necessário otimizar e adequar a produção das várias formulações existentes à nova linha. Dado que os produtos produzidos por estas formulações têm determinadas especificações a serem cumpridas, poucas são as mudanças que podem ser feitas para adaptar estas à nova linha, isto porque existe o risco de sair fora da especificação assumida com os clientes. No entanto, este tipo de otimização pode ser efetuado laboratorialmente, levando naturalmente algum tempo.

Neste trabalho colocou-se o foco da otimização da Linha *CR* no processo de fabrico, sempre com o propósito da melhoria das características do produto final, através de otimização dos tempos de cura, otimização das estufas, implementação de novos equipamentos, etc, como se verá mais à frente.

Foi proposto, por parte da empresa, dedicar grande parte deste trabalho no processo de vulcanização, isto porque no início da transferência da linha ocorreram muitos problemas com a qualidade do produto final sendo o material mal vulcanizado causa maior identificada.

3.1 PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO NA LINHA *CR*

No início deste trabalho procurou-se entender como se dava todo o processo de vulcanização. Este processo acontece em 2 estufas de convecção, em que todo o interior está revestido por alhetas (ver Figura 11) que transferem o calor para os moldes, que por sua vez transferem o calor para os blocos de borracha com cortiça. Por trás das alhetas encontram-se tubos por onde circula o termofluído (ver Apêndice D: Especificação Termofluído) proveniente da caldeira da ACC. As estufas são estufas gémeas, o que significa que estas partilham o mesmo circuito de termofluído. As alhetas encontram-se abertas de forma uniforme por toda a estufa. Na Figura 10 está uma imagem das estufas 1 e 2 da Linha *CR*.

3. OTIMIZAÇÃO DA LINHA DE AGLOMERAÇÃO CORTIÇA COM BORRACHA



Figura 10 – Imagem das estufas gêmeas 1 e 2. A abertura das portas é feita na vertical e existe um arrasto no chão que coloca os carros com os moldes empilhados lá dentro.



Figura 11 - A imagem da esquerda mostra o interior de uma das estufas; A imagem da direita representa as alhetas e a sua posição no interior de uma das estufas.

Na parte exterior das estufas existe um quadro elétrico que onde é possível ligar/desligar a estufa, o aquecimento e a ventilação. Tem também um controlador, *PID* (Figura 12), de temperatura onde é programada a temperatura que queremos para a vulcanização (set-point), que se encontra ligado a uma sonda que se situa no topo de cada estufa, ao centro.



Figura 12 – Controlador PID de temperatura de uma das estufas. Na parte superior verifica-se a temperatura lida no momento, e na parte inferior o valor do set-point. Esta imagem ilustra o quadro controlador das estufas antes deste trabalho.

3.1.1 Medições de temperaturas ao longo da vulcanização

Para melhor compreender como o calor circulava dentro da estufa, foram realizados dois testes para medições de temperatura dentro da estufa, em diferentes posições.

Os equipamentos utilizados para essas medições foram termopares do *tipo K* (ver Apêndice C: Instrumentação) ligados a um registador de temperaturas.

Os blocos com maior problema de má vulcanização são sempre os que se encontram juntos às portas de entrada e saída das estufas. Os dois testes foram realizados ambos com medidas de moldes iguais (1270x760x152 mm) para uma comparação de resultados semelhantes. Num primeiro teste foram colocadas as sondas no carro que ficou junto à porta de entrada no molde do topo, meio e fundo do carro, e no carro seguinte só no molde do meio. Estas sondas foram colocadas nas laterais dos moldes e durante as 10 horas de vulcanização foram registadas as temperaturas em cada uma das sondas, de 30 em 30 minutos e foi registada também a temperatura que nos dava o controlador.

3. OTIMIZAÇÃO DA LINHA DE AGLOMERAÇÃO CORTIÇA COM BORRACHA

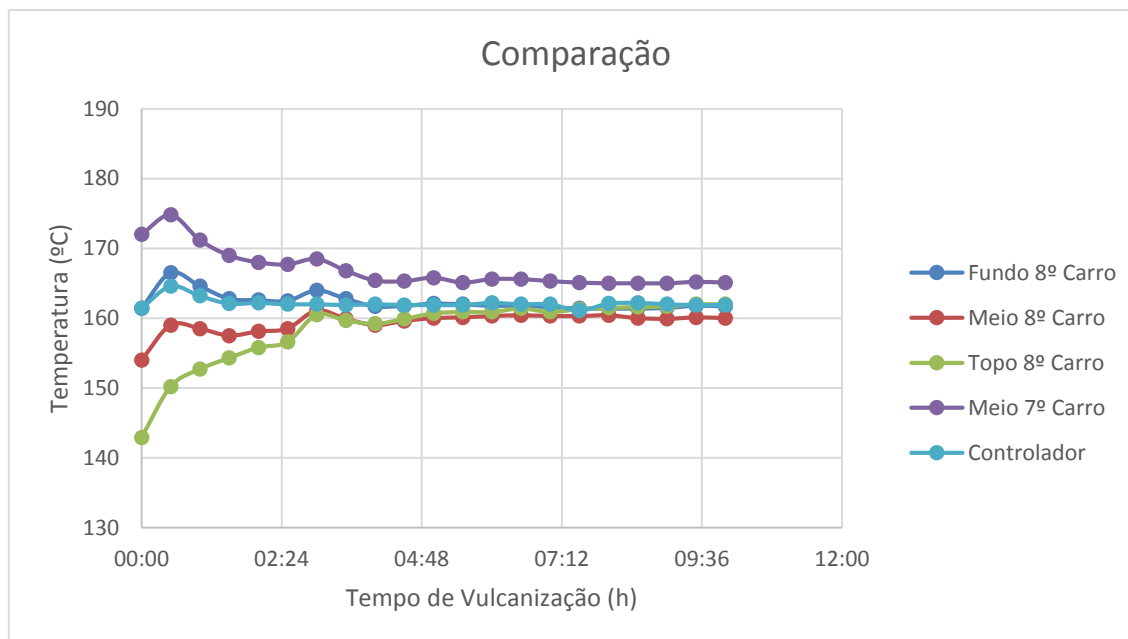


Figura 13 - Gráfico de comparação de valores de temperatura registados em diversos pontos da estufa em comparação com o controlador.

A Figura 13 mostra a comparação dos valores obtidos para as 4 sondas e para o controlador (ver Apêndice A: Resultados das medições realizadas com as sondas nas estufas)

O segundo teste foi realizado só em torno do ultimo molde, do carro mais encostado à porta. É nos moldes que se encontram no fundo dos carros e principalmente nos que estão junto às portas que se encontram os maiores problemas. Colocaram-se as sondas na face do molde encostada à porta, na face lateral (junto às alhetas) e na face voltada para dentro da estufa (virado para o carro seguinte). Os resultados estão na Figura 14. (ver Apêndice A: Resultados das medições realizadas com as sondas nas estufas)

3. OTIMIZAÇÃO DA LINHA DE AGLOMERAÇÃO CORTIÇA COM BORRACHA

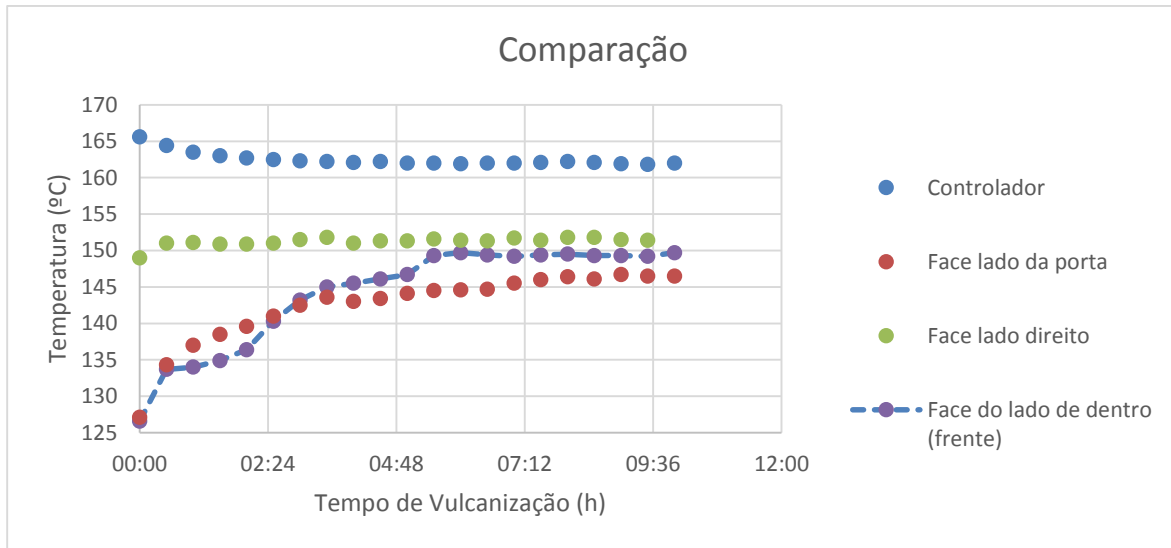


Figura 14 - Comparação dos valores de temperatura em torno do ultimo molde da estufa em comparação com os valores do controlador.

Ao fazer a análise dos resultados obtidos nos dois testes verifica-se que no primeiro teste, com a distribuição das sondas por todos os moldes as temperaturas tendem todas a estabilizar ao longo do tempo, em concordância com o valor definido no controlador, mas essa estabilização acontece sensivelmente duas horas e meia depois de se dar o início da vulcanização, o que leva a crer que em certos pontos da estufa, os moldes não estão efetivamente a 162°C durante as 10 horas de ciclo. No segundo teste, este na parte inferior da estufa e em torno do último molde, verifica-se que ao longo do todo o tempo de vulcanização, os valores de temperatura não passam acima dos 152°C (valores tabelados em anexo), chegando mesmo a estar abaixo dos 150°C na face do lado da porta e na face do lado de dentro da estufa. Desta forma, nunca chegamos a ter em volta dos moldes o valor de 162°C que indica a especificação do processo de vulcanização. De reparar ainda que a estabilização de temperatura só se dá ao fim de quase 5 horas do início do ciclo de vulcanização.

Outro aspeto que importa realçar é que de acordo com o procedimento, os operadores abrem a estufa para carregar quando ela atinge os 162°C sem moldes e depois de estar carregada fecham as portas e voltam a deixar que ela atinja novamente os 162°C para começar a contar o tempo de vulcanização. Esta leitura é feita pelos operadores no controlador de temperatura que se encontra na parte exterior da estufa, que se encontra ligada a uma única sonda de temperatura situada no meio da estufa na parte superior.

3. OTIMIZAÇÃO DA LINHA DE AGLOMERAÇÃO CORTIÇA COM BORRACHA

Por análise da Figura 13 e Figura 14 verifica-se que no início da contagem de tempo de vulcanização efetivamente o controlador indica que a temperatura se encontra à volta dos 162°C, mas esse valor apenas indica o valor lido no meio da estufa e na parte superior (onde se encontra a sonda ligada ao controlador), não sendo esse valor uniforme ao longo de toda a estufa.

Outro problema que se identifica é que após o início da vulcanização, os pontos da estufa onde estavam a ser medidas as temperaturas demoram entre duas horas e meia até cinco horas a atingir uma estabilização de temperatura e em certos pontos nem sequer atingem esse valor (por exemplo no teste à volta de um único molde).

3.1.2 Alteração da quantidade de carros nas estufas e posicionamento

Uma das causas aparentes para a falta de temperatura em torno dos moldes era o excesso de moldes dentro da estufa. Como foi referido anteriormente, eram colocados oito carros dentro da estufa, cada um deles com cinco moldes, num total de quarenta moldes. Todos os carros ficam encostados uns aos outros e os carros da ponta ficam junto à porta como mostra a Figura 15.



Figura 15 - Imagem da posição dos moldes perto das portas das estufas quando estas estão carregadas.

3. OTIMIZAÇÃO DA LINHA DE AGLOMERAÇÃO CORTIÇA COM BORRACHA



Figura 16 - Posição dos moldes de maiores dimensões nos carros e dos carros com os mesmos moldes entre si.

Como se verifica na Figura 15, os moldes ficam colocados muito junto à porta da estufa, não havendo espaço para circulação de calor. Além disso, quando são utilizados moldes de maiores dimensões, como estes ocupam quase toda a área de um carro de transporte de moldes, ao longo da estufa estes também ficam muito próximos uns dos outros, o que também dificulta a circulação do ar, como mostra a Figura 16.

Por forma a tentar melhorar a circulação de calor por convecção dentro da estufa, propôs-se alterar a configuração de carregamento da estufa, ou seja, em vez da estufa ser carregada com 8 carros, ser carregada só com 7, passando a vulcanizar 35 moldes em vez de 40. O porquê desta alteração deve-se ao facto de tentar melhorar a circulação de calor dentro da estufa, criando mais espaço livre para essa circulação e tentar reduzir a quantidade de ferro (moldes) dentro da estufa que também afeta o aquecimento. Passou-se a centrar os carros também no interior da estufa, com algum espaçamento entre eles, mas de maneira a que os carros dos lados das portas ficassem afastados o mais possível destas para haver circulação de calor nesse lado.

Para tentar compreender de que modo é que esta alteração produziu efeitos na circulação de calor no interior da estufa, voltou-se a repetir o teste feito anteriormente, em que se colocaram termopares do *tipo K* à volta do molde de baixo, do carro que fica do lado da porta de entrada da estufa, visto serem estes que apresentam maiores problemas de vulcanização. Os novos resultados estão apresentados na Figura 17. (ver Apêndice A: Resultados das medições realizadas com as sondas nas estufas)

3. OTIMIZAÇÃO DA LINHA DE AGLOMERAÇÃO CORTIÇA COM BORRACHA

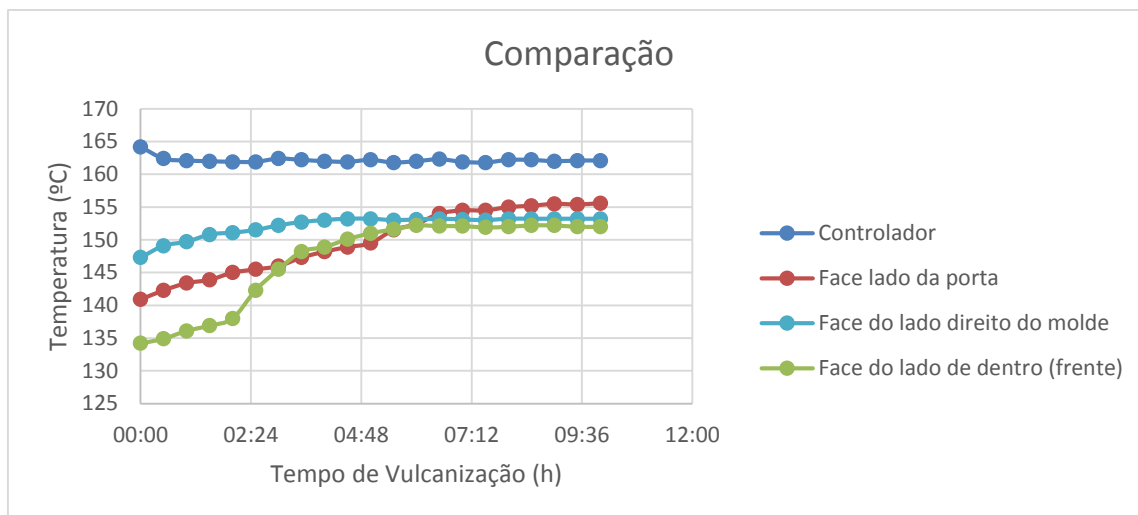


Figura 17 - Comparação dos valores de temperatura em torno do ultimo molde da estufa em comparação com os valores do controlador, para uma estufa com 7 carros.

Fazendo a análise aos resultados obtidos e em comparação com o teste anterior, verifica-se que houve melhorias em relação à circulação de calor em torno do último molde na estufa. Verifica-se que em média em todas as faces houve um aumento da temperatura média, com especial realce na face que antes estava encostada à porta, devido ao reduzido espaço. Com isto consegue-se obter temperaturas boas mesmo nos moldes inferiores (ver Apêndice B: Exemplos de medições de temperaturas de blocos).

3.2 INSTALAÇÃO DE NOVA ESTUFA DE VULCANIZAÇÃO

Com o aumento da capacidade de produção da linha, foi necessário comprar e instalar uma nova estufa de vulcanização para dar resposta ao aumento do numero de blocos produzidos diariamente.

Após o estudo realizado anteriormente ponderou-se optar por uma estufa que tivesse um principio de distribuição de calor diferente das estufas já existentes, isto porque, como foi visto na secção anterior, é na parte inferior das estufas que residem os maiores problemas de vulcanização e onde se concentram os valores mais baixos de temperatura.

Foi pedido ao fornecedor que a estufa fizesse uma distribuição do calor mais concentrada na parte inferior da estufa e menos na parte superior, uma vez que o ar quente tem tendência a subir por convecção natural. A proposta apresentada pelo fornecedor foi um conceito diferente das estufas antigas (ver Figura 11). Como foi referido anteriormente as

3. OTIMIZAÇÃO DA LINHA DE AGLOMERAÇÃO CORTIÇA COM BORRACHA

estufas 1 e 2 têm alhetas ao longo de todo o seu comprimento abertas de forma uniforme. Para a estufa 3 optou-se então por um conceito diferente. O princípio de alimentação de termofluído é o mesmo que existe para as estufas 1 e 2 mas neste caso é só dedicado à estufa 3. A distribuição de calor da estufa para os moldes já não é feito através de alhetas mas sim através que fendas direcionadas para a parte inferior da estufa como mostra a Figura 18.

Como se pode ver na figura anterior a estufa 3 possui uns rasgos ao longo de todo o seu comprimento, direcionados para a parte inferior da estufa. Podemos ainda ver que do meio da estufa para cima toda a estufa esta fechada. Com este sistema consegue-se fazer com que todo o calor produzido seja enviado só para a parte inferior da estufa, o que não acontecia nas estufas 1 e 2 onde o calor era distribuído em altura e comprimento da estufa de igual modo. Assim o aquecimento dos moldes na parte inferior da estufa é mais eficiente, uma vez que todo o calor produzido está a incidir nesses moldes e não prejudica os moldes na parte superior uma vez que o ar quente sobe.



Figura 18 – À esquerda imagem das fendas no interior da estufa 3 para distribuição de calor. À direita imagem do interior da estufa 3.

3. OTIMIZAÇÃO DA LINHA DE AGLOMERAÇÃO CORTIÇA COM BORRACHA

Após a instalação da estufa e dos primeiros testes verificou-se que a ela tem um comportamento diferente da estufa 1 e 2. Os blocos ao saírem desta estufa têm todos uma temperatura mais uniforme, o que não se verifica na estufa 1 e 2, onde há em altura diferenças de temperatura até 20°C. Na estufa 3 consegue-se obter diferenças de temperaturas mais baixas entre blocos de diferentes posições, e ainda temperaturas mais elevadas nos moldes da parte inferior, do que nas outras estufas, sendo um método mais eficiente de vulcanização em relação às estufas 1 e 2 (ver Apêndice B: Exemplos de medições de temperaturas de blocos).

Com este conceito aprovado tentamos replicar o mesmo conceito de aquecimento nas estufas 1 e 2, sem ser preciso novo investimento. Como foi referido, as estufas 1 e 2 estão revestidas por alhetas que estavam abertas de igual modo pela estufa toda. Então, e para forçar o calor a incidir mais nos moldes que se encontram na parte inferior da estufa, fecharam-se um pouco as alhetas na parte superior da estufa e abriram-se mais na parte inferior. Isto vai fazer com que grande parte da energia térmica produzida pela estufa seja direcionada para os moldes na parte inferior, à semelhança do funcionamento da estufa 3.

3.3 CONTROLO DE TEMPERATURAS DAS ESTUFAS AO LONGO DA VULCANIZAÇÃO

Durante o tempo de vulcanização não existia um controlo de temperaturas ao longo do ciclo. A única forma que havia para ter algum controlo era o operador ir registar de hora em hora, em papel, o valor de temperatura que o controlador dava, ou seja, só havia um registo manual, e ainda, como referido anteriormente o controlador estava ligado a uma sonda que se encontrava na parte central da estufa, no topo, e assim não havia um registo das temperaturas ao longo de toda a estufa e de forma sistemática.

Assim, propôs-se alterar a forma de leitura e registo das temperaturas das estufas ao longo do ciclo de vulcanização. Para isso, foram instaladas três sondas de temperaturas, *Termorresistências tipo PT100* (ver Apêndice C: Instrumentação) ao longo de cada estufa. Foi colocada uma a meio das estufas na lateral, foram colocadas outras entre o meio e a entrada e entre o meio e a saída das estufas.

A Figura 19 mostra a posição das novas sondas dentro das estufas.

3. OTIMIZAÇÃO DA LINHA DE AGLOMERAÇÃO CORTIÇA COM BORRACHA



Figura 19 – A foto da esquerda e meio mostra a posição das novas sondas de temperatura no interior das estufas 1 e 3 respetivamente. A foto da direita mostra-nos a colocação das sondas no exterior da estufa 1.

Após a instalação das sondas teve que se pensar numa solução para fazer a leitura e o controlo da temperatura dentro das estufas. Para não depender de um operador para fazer o registo ao longo da vulcanização foi instalado no quadro das duas estufas dois registadores de temperatura (*Yokogawa*), ligadas às novas sondas colocadas no interior das estufas. Daqui consegue-se extrair informação, através de um registo gráfico guardado em formato digital, das temperaturas nos três pontos das estufas onde foram colocadas as novas sondas ao longo do ciclo da vulcanização como mostra a Figura 20.



Figura 20 - Registador de temperaturas da estufa 3.

Com estes registadores é possível confirmar se os produtos efetivamente cumpriram o número de horas necessárias para a vulcanização, assim como verificar se houve variações de temperaturas ao longo do ciclo, seja por uma abertura de portas como por uma baixa no fornecimento de termofluído (ver Apêndice C: Instrumentação).

Como foi dito anteriormente, os controladores de temperatura estão ligados a umas sondas no topo das estufas. É através destas sondas que os controladores recebem sinal para abertura e fecho de válvulas para entrada e saída de termofluído da rede, para aquecer as estufas. Como se sabe pela convecção de calor, o ar quente tem tendência a subir e a sonda que comanda o controlador, estando na parte superior das estufas, vai transmitir um valor de temperatura ao controlador que não é o correto ao longo da estufa.

De forma a tentar minimizar este erro, e dado que já tínhamos três sondas ao longo das estufas ligadas a um registador, ligou-se a sonda do meio ao controlador e a que anteriormente estava ligada ao controlador, ligou-se ao registador. Com isto, a sonda que passou a fornecer informação ao controlador foi a do meio da estufa. Assim, passamos a ter uma temperatura mais homogénea ao longo de toda a estufa e numa parte mais inferior, que é o local onde aparecem blocos com problemas de vulcanização.

3.4 CONTROLO DA TEMPERATURA DO TERMOFLUÍDO

Com o registo de temperaturas ao longo do tempo de vulcanização, e cruzando os dados obtidos com alguns problemas de qualidade verificados ao longo do tempo, analisaram-se dados dos ciclos de vulcanização onde tinham sido detetados posteriormente problemas de má vulcanização.

Em alguns ciclos verificou-se que durante o tempo de vulcanização havia um abaixamento de temperatura, muitas das vezes abaixo dos 120°C. Quando o controlo era feito unicamente pelo controlador (ainda não havia os registadores), os operadores quando reparavam que a temperatura baixava significativamente ao longo do ciclo de vulcanização, tentavam saber se havia problemas na caldeira, a que temperatura o termofluído da caldeira, etc. O problema mais comum era a baixa temperatura do termofluído à saída da caldeira. Por outro lado, havia uma grande diferença de temperaturas entre o termofluído que saía da

3. OTIMIZAÇÃO DA LINHA DE AGLOMERAÇÃO CORTIÇA COM BORRACHA

caldeira e o que retornava à caldeira, o que demonstrava haver grandes perdas de energia pelo caminho.

O termofluido utilizado é o *GALP TERMOIL 32*. É um óleo mineral parafínico, inibido contra a oxidação para a transferência de calor em instalações térmicas funcionando por circulação do fluido térmico em fase líquida. Tem uma boa estabilidade térmica e resistência à oxidação, elevada viscosidade, boa fluidez a baixas temperaturas e não é prejudicial aos metais que são utilizados nas instalações térmicas.[29]

Para poder haver um controlo e uma resposta mais imediata por parte da produção quando houvesse quebras de temperaturas ao longo do ciclo de vulcanização, propôs-se colocar sondas de temperatura nas condutas de entrada e saída de termofluido de cada estufa, ou seja, haver um registo em tempo real das temperaturas de termofluido que passam pelas estufas, e este registo ficar guardado para posteriormente ser utilizado para despistar problemas de vulcanização. Foi então colocada uma sonda do tipo *PT100 3 fios* na conduta de termofluido à entrada das estufas e uma na saída. Estas sondas estão ligadas aos novos registadores digitais instalados nas duas estufas e no registador da estufa 1 monitoriza-se a temperatura do termofluido à entrada do circuito das estufas 1 e 2 e no registador da estufa 2 a temperatura do termofluido à saída do circuito das mesmas estufas.

Na Figura 21 mostra a forma como o registo da temperatura é indicada nos registadores.

Relativamente ao decaimento de temperatura no termofluido, está diretamente relacionado com a falta de caudal para as estufas da linha *CR*. Esta situação foi contornada estrangulando alguns retornos de termofluido por forma a canalizar mais caudal para as estufas, paralelamente a caldeira passou a debitar temperaturas mais altas e mais estáveis.



Figura 21 - Registo de temperatura do termofluido à entrada das estufas 1 e 2.

3. OTIMIZAÇÃO DA LINHA DE AGLOMERAÇÃO CORTIÇA COM BORRACHA

4. MELHORIAS ADICIONAIS NA LINHA CR

4.1 INSTALAÇÃO DE PRENSA DE CORTE NA LINHA DE AGLOMERAÇÃO

O produto final da linha *CR* são blocos aglomerados de cortiça com borracha. Este produto, como referido anteriormente, pode ser vendido inteiro ou então passar por vários processos de acabamento.

No início deste trabalho o aspeto dos blocos produzidos na linha *CR* era como mostra a Figura 22.

Como se pode ver na figura, os blocos têm mau aspeto, consegue se diferenciar as folhas, nota-se a união e estão com cantos danificados, ou seja, não são blocos perfeitos.

Todos estes defeitos, para além do mau aspeto ao serem enviados inteiros para clientes, podem criar problemas de qualidade ao serem laminados, como quebras nos cantos das folhas, porosidade, rasgamento, etc.

Este tipo de defeito nos blocos acontece pelo empilhamento de folhas não ser perfeito. Ao serem empilhadas as folhas não ficam todas alinhadas (Figura 23) e isso vai se refletir no bloco após ser vulcanizado.

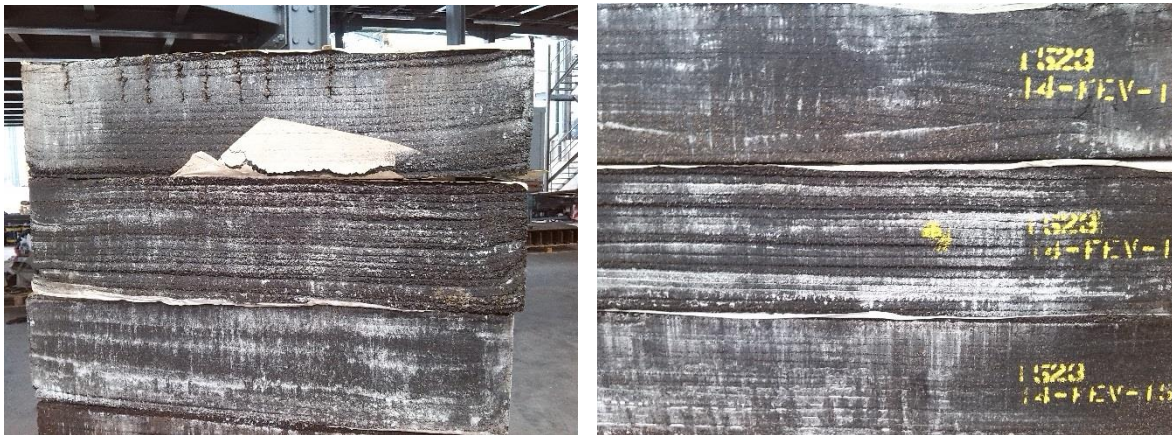


Figura 22 - Blocos produzidos na Linha *CR* no arranque da linha.

4. MELHORIAS ADICIONAIS NA LINHA CR

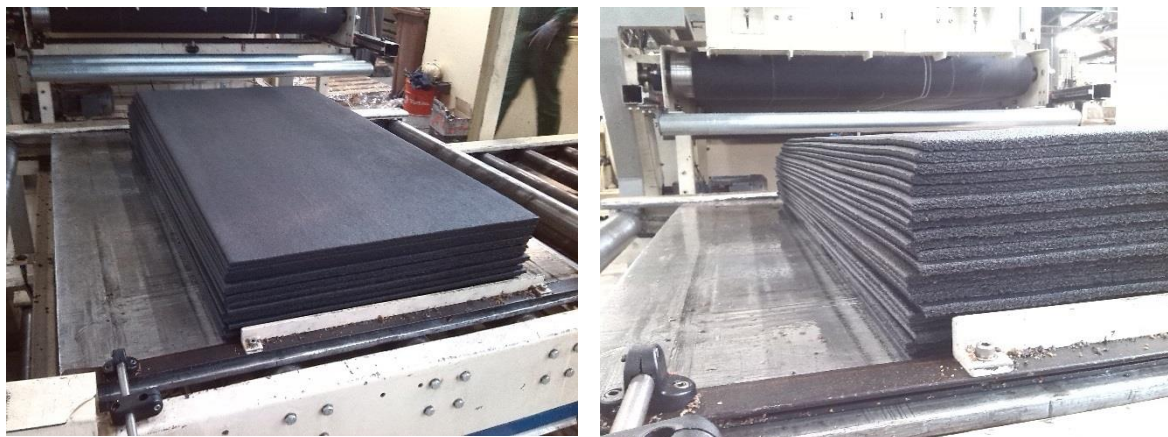


Figura 23 - Empilhamento de folhas.

Para tentar resolver este problema pensou-se numa solução por forma a conseguir ter blocos com laterais mais perfeitas e com menos problemas na união das folhas.

A solução encontrada foi a instalação de um equipamento que após o empilhamento de folhas corte o bloco a toda a volta para ficar com laterais perfeitas. O equipamento encontrado para este efeito foi uma prensa de corte, como mostra a Figura 24.



Figura 24 - Imagem da prensa de corte instalada na Linha CR.

A prensa de corte consiste num equipamento de corte (apara o bloco) e medição de peso do bloco. Para a utilização da prensa de corte, no empilhamento de folhas o operador tem que dar mais comprimento e largura às folhas para que a prensa tenha uma margem generosa para cortar e para o bloco não ficar com falta de mistura. Na prensa é colocado um cortante que consiste numa espécie de um molde, feito nas medidas dos blocos que são produzidos com uma lâmina de corte. O bloco quando chega à prensa é cortado, o operador retira as aparas em excesso, pesa o bloco e mede a altura, e depois envia o bloco para a prensa de moldes. Em algumas referências o operador também deve dar um ligeiro aperto/prensagem ao bloco, para expulsar o ar entre as folhas e ajudar à união das mesmas. As aparas em excesso voltam a entrar no processo, sendo colocadas no misturador aberto número 1. Com a utilização da prensa de corte os blocos começaram a ficar com as laterais mais bem definidas, sem falhas de material e problemas como cantos danificados e a desagregarem, folhas laminadas com porosidade e a rasgarem baixaram significativamente. A Figura 25 mostra exemplos de blocos produzidos já com prensa de corte e a Figura 26 a posição no fluxograma do processo de produção da Figura 6 onde a prensa de corte foi colocada.



Figura 25 - Blocos produzidos com prensa de corte.

4. MELHORIAS ADICIONAIS NA LINHA CR

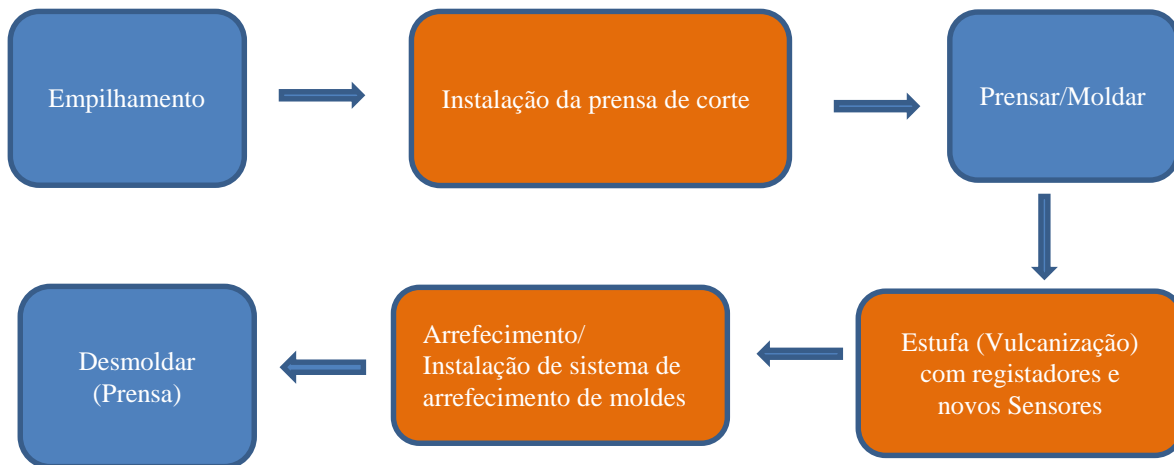


Figura 26 - Local onde foi colocada a prensa de corte, novos sensores e registradores, e sistema de arrefecimento no fluxograma do processo de produção.

4.2 SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO DE MOLDES

Após a vulcanização os blocos necessitam de passar por um tempo de estabilização e arrefecimento antes de serem desmoldados. Este período de tempo, idealmente deverá ser de 24 horas de espera à temperatura ambiente. Ao se desmoldar blocos a quente estes tendem a dilatar e assim as suas características finais ficam alteradas. A Figura 27 mostra blocos que foram desmoldados ainda quentes.



Figura 27 - Blocos inchados, desmoldados ainda quentes.

Devido ao crescente número de encomendas e ao aumento da quantidade de blocos produzidos, muitas vezes 24 horas de espera para arrefecimento é muito tempo para voltar a usar os mesmos moldes. Assim, foi pensada uma forma de reduzir o tempo de arrefecimento. Era necessário um sistema que reduzisse o tempo de espera, ou seja, acelerasse o arrefecimento. Inicialmente pensou-se em criar uma forma de os moldes irem ao exterior da fábrica para fazer o arrefecimento, mas esta hipótese foi posta de parte uma vez que o layout da linha não permite.

Pensou-se então em colocar dentro da fábrica um sistema que fizesse arrefecer os moldes de uma forma mais rápida. A solução encontrada passou pela instalação de refrigeradores na cobertura da fábrica (Figura 28) que produzem ar frio e o enviam para umas condutas que foram instaladas em todas as linhas de espera dos moldes ao lado das estufas (Figura 29). Este sistema envia ar frio para os moldes de cima para baixo o que fez com que, em dias mais frios, fosse possível reduzir o tempo de arrefecimento para 15 horas, reduzindo em 9 horas o ciclo de produção.



Figura 28 - Refrigeradores de moldes instalados na cobertura da fábrica



Figura 29 - Condutas de ar frio para o arrefecimento dos moldes.

4. MELHORIAS ADICIONAIS NA LINHA CR

5. IMPACTO DAS MELHORIAS EFETUADAS NA LINHA CR

Após as correções efetuadas na linha CR foi avaliado o impacto quer na qualidade do produto final quer no rendimento de produção.

Em relação à vulcanização, apresenta-se na Figura 30 a evolução do número de rejeições desde Janeiro de 2015 (arranque da linha) até Dezembro de 2015.

Pela análise do gráfico verifica-se uma elevada percentagem de rejeições nos meses de Janeiro e Fevereiro, que coincidem com os meses de arranque da linha e início deste trabalho. De facto, após o início deste trabalho e das melhorias implementadas verificou-se uma redução significativa das rejeições por má vulcanização. No início do trabalho as rejeições por má vulcanização rondavam os 17,4%. Foram se implementando algumas melhorias, como a redução do número de moldes dentro das estufas e abertura das alhetas na parte inferior das estufas e fecho na parte superior, e é visível pela análise dos dados que as rejeições foram baixando até rondar os 3,0% em média. Os novos registadores também trouxeram uma mais valia à produção, porque é possível atuar com antecedência se houver abaixamento de temperaturas durante o ciclo de vulcanização (por exemplo dar uma compensação de mais uma ou duas horas ao tempo definido, até se obter a temperatura mínima de saída dos blocos).

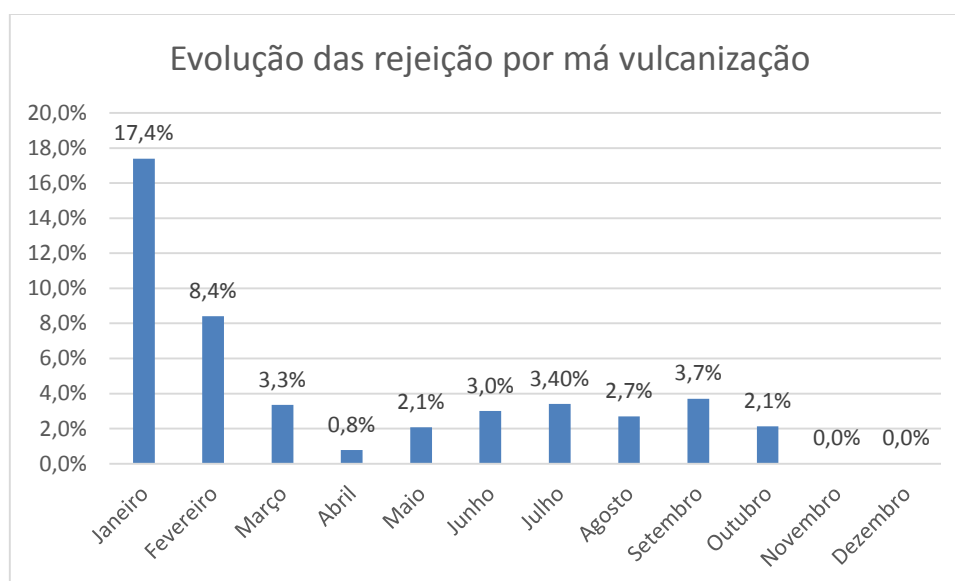


Figura 30 - Gráfico da evolução da percentagem de rejeições devido a má vulcanização no ano 2015.

5. IMPACTO DAS MELHORIAS EFETUADAS NA LINHA CR

Com a colocação de uma prensa de corte na linha de produção, o aspeto dos blocos melhorou muito, isto porque já não se vê a união das folhas, já não aparece falta de mistura em alguns blocos por umas folhas estarem desalinhadas no empilhamento e blocos com cantos partidos. A Figura 31 mostra a evolução das rejeições por cantos partidos desde Janeiro de 2015 até Dezembro de 2015.

O impacto que a prensa de corte teve em relação às rejeições devido a cantos partidos é de facto notória se se analisar a figura anterior. Passou-se de 19,3 % e 24,4% em Fevereiro e Março para 3,0% e 3,50% em Novembro e Dezembro. Como alguns blocos são laminados a espessuras muito finas, um canto partido pode significar uma rejeição de metade de um bloco, até se conseguir obter uma folha completa e inteira.

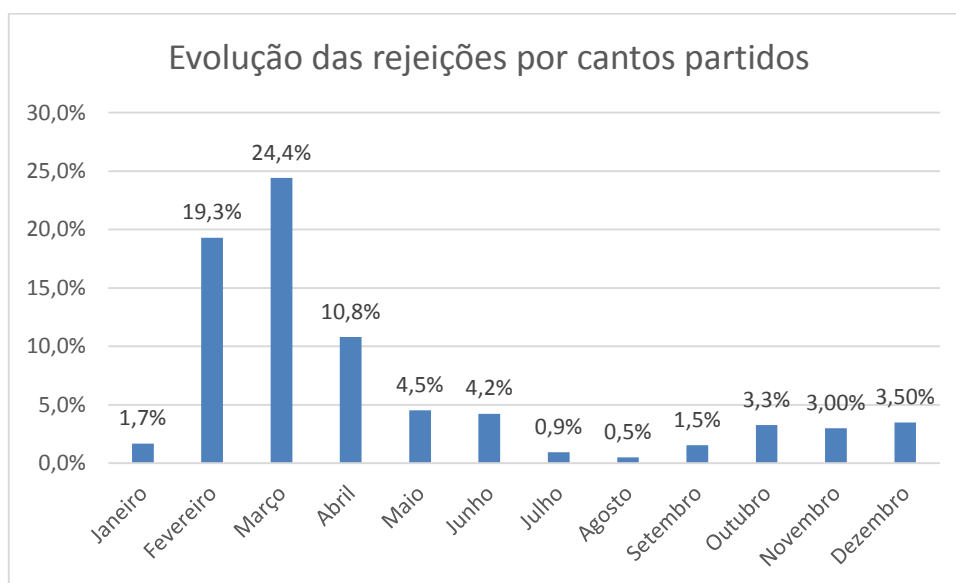


Figura 31 - Gráfico da evolução da percentagem de rejeições devido a cantos partidos ao longo do ano 2015.

Também as rejeições por porosidade baixaram, uma vez que a prensagem das folhas do bloco pela prensa ajuda à união das mesmas.

Analisando a Figura 32, a evolução das rejeições por porosidade não é tão acentuada como nos casos anteriores. Isto deve-se a outros problemas que vêm de etapas no processo anteriores ao empilhamento de folhas, que já andam a ser trabalhadas no sentido de melhoria.

Em relação ao arrefecimento de moldes, anteriormente era necessário deixar arrefecer os moldes nas 24 horas seguintes à vulcanização até ser possível desmoldar para utilizar os mesmos moldes, caso contrário os blocos dentro desses moldes ficariam danificados. Neste momento, com o novo sistema de arrefecimento é possível desmoldar ao fim de 15 horas. Isto traduz-se num ganho de 9 horas, o que numa linha de produção que trabalha 24 horas por dia, a 3 turnos, equivale a 1 turno.

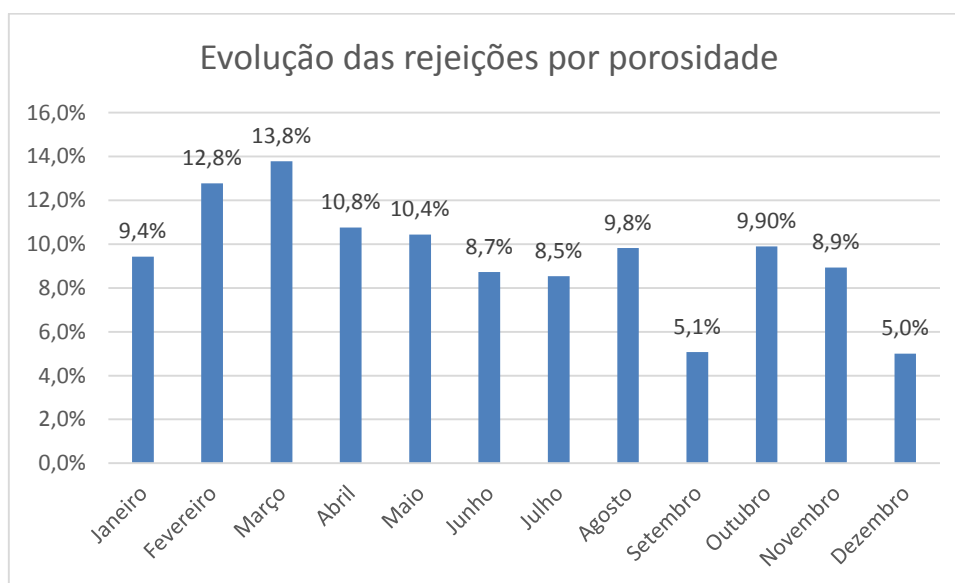


Figura 32 - Gráfico da evolução da percentagem de rejeições devido a porosidade ao longo do ano 2015.

5. IMPACTO DAS MELHORIAS EFETUADAS NA LINHA CR

6. CONCLUSÕES

No início deste trabalho foi proposto melhorar uma linha de produção de blocos aglomerados de cortiça com borracha. Foi dedicada maior atenção deste trabalho ao processo de vulcanização, de maneira a compreender o porquê do problema de má vulcanização estar a acontecer e nas proporções em que acontecia, e tentar melhorar este processo para que o número de rejeições baixasse e a qualidade do produto fosse a melhor possível.

Com o estudo da circulação de calor dentro da estufa verificou-se que havia pouco espaço para o calor circular, devido ao elevado número de moldes dentro da estufa e da proximidade dos carros às portas das estufas. Com isto propôs-se reduzir o número de moldes por estufa e colocar os carros mais ao centro, um pouco espaçados entre eles e ficando o mais possível afastado das portas. Após colocação de sensores *tipo K* em torno dos moldes verificou-se que houve um aumento de temperatura média em torno dos mesmos, principalmente naqueles onde os problemas de má vulcanização são mais frequentes, que é na parte inferior da estufa.

Com o estudo efetuado para as estufas já existentes, e com a necessidade de adquirir uma nova, optou-se por um sistema de distribuição de calor diferente do que já existia nas estufas 1 e 2, centrando a libertação de calor para os moldes na parte inferior, o que se revelou eficaz para a vulcanização e fez com que a distribuição de calor nos blocos fosse mais uniforme, havendo uma redução de rejeições por má vulcanização de 17,4 % para 3% em média.

Para despistar eventuais problemas de má vulcanização e poder haver um controlo de temperaturas ao longo de todo o ciclo foram colocadas novas sondas, do tipo *PT100* de temperaturas ao longo de toda a estufa (entrada, meio e saída), a meia altura, ligadas a um registador *Yokogawa* que guarda os dados em formato digital para posterior consulta. Através destes dados foi possível saber se houve baixa de temperatura ao longo do ciclo de vulcanização, seja por abertura de portas das estufas ou até por quebra no abastecimento do termofluido. Também nas entradas e saídas de termofluido das estufas foram colocadas sondas, do tipo *PT100 3 fios*, permitindo visualizar a que temperatura o termofluido entra e sai das estufas.

Os blocos da linha *CR* tinham um problema de aspeto exterior, por folhas mal alinhadas no empilhamento, cantos partidos, devido à entrada dentro dos moldes que fazia

6. CONCLUSÕES

com que as folhas ficassem quebradas e dobradas e também de alguma porosidade, que só era detetada após laminagem, causada por alguns espaços vazios entre folhas. Para tentar corrigir este problema foi instalada uma prensa de corte na linha *CR*. O que a prensa faz é aparar o bloco a toda a volta para que este fique com um formato mais regular, sem se notar as folhas empilhadas e os cantos dos blocos não quebrarem ao entrarem dentro dos moldes. Como também o nome indica, na prensa de corte o bloco leva uma ligeira prensagem para expulsar o ar que fica entre as folhas empilhadas, de maneira a não causar problemas de porosidade. Tanto o aspeto dos blocos como as rejeições por problemas de cantos partidos diminuíram de 24,4% para 3,5%.

A última alteração implementada foi a instalação de um sistema de refrigeração para os moldes. Este sistema é necessário porque com o elevado número de encomendas de blocos de uma determinada dimensão, muitas vezes é necessário produzir essa dimensão várias vezes na mesma semana e o arrefecimento dos moldes à temperatura ambiente não era eficaz nem rápido o suficiente para satisfazer as encomendas. Com a instalação deste sistema, direcionado a todas as linhas de retorno das estufas foi possível reduzir o numero de horas de arrefecimento de 24 horas para 15 horas, diminuindo o ciclo de produção em 9 horas.

7. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Como trabalho futuro propõe-se acrescentar um passo no sistema de controlo que, quando haja quebras de abastecimento de termofluido ou abaixamento de temperaturas durante a vulcanização, o tempo de vulcanização seja compensado por mais uma ou duas horas automaticamente.

Outra melhoria para o futuro tem que ver com a metodologia SMED. Durante as mudanças de referência de produção há um conjunto de tarefas que são obrigatórias realizar. Estas tarefas podem levar até cerca de uma hora a realizar, o que faz com que o ritmo de produção se quebre, por isso seria interessante trabalhar no aspeto de otimizar essas mudanças.

Também para minimizar o tempo de mudanças, propõe-se criar linhas de retorno de estufas dedicadas a cada dimensão. Na realidade de hoje, os moldes quando saem das estufas vão para as linhas de retorno que estão mais vazias, acabando por haver mistura de dimensões. O que acontece muitas vezes é que é necessário produzir blocos de uma dimensão que não estão logo disponíveis para trabalhar, tendo os operadores que estar a rodar os carros até chegarem à dimensão necessária.

Embora as formulações estejam já bastante trabalhadas e otimizadas, seria interessante trabalhá-las, adaptando-as à realidade desta linha e principalmente do misturador interno *Banbury*, sempre com o cuidado de não saírem fora dos parâmetros de especificação acordados com os clientes. Ainda neste campo, existe um vasto conjunto de formulações o que implica, um variado número de set-ups quando não existem encomendas de grandes quantidades da mesma referência. Em alguns casos, e dada a semelhança de determinadas formulações, que variam em pequenas quantidades de alguns compostos, deveria ser reduzido o número de fórmulas ou serem substituídas por outras semelhantes.

7. PROPOSTAS TRABALHOS FUTUROS

8. REFERÊNCIAS

- [1] “Grupo Amorim.” [Online]. Available: <http://www.amorim.com/corticeira-amorim/grupo-amorim/apresentacao/>. [Accessed: 22-Sep-2016].
- [2] “AMORIM CORK COMPOSITES.” [Online]. Available: <http://www.amorimcorkcomposites.com/index.php>. [Accessed: 22-Sep-2016].
- [3] H. Pereira, M. A. Fortes, and M. E. Rosa, *A Cortiça*, 2nd ed. Lisboa: Instituto Superior Técnico, 2004.
- [4] “Descortiçamento.” [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/a-chegada-dos-tiradores-de-cortica-ii/>. [Accessed: 22-Sep-2016].
- [5] J. A. Brydson, *Rubbery Materials and Their Compounds*. Nova Iorque: Elsevier Applied Science, 1988.
- [6] W. W. Barbin and M. B. Rodgers, “The Science of Rubber Compounding,” in *Science and Technology of Rubber*, Nova Iorque: Academic Press, 1994.
- [7] W. Hofman and M. Adams, *Rubber technology handbook*, vol. 27, no. 5. Munich: Hanser Publishers, 1994.
- [8] R. J. Crawford, *Plastics and Rubbers Engineering Design and Applications*. Londres: Mechanical Engineering Publications, 1985.
- [9] M. R. P. ASSOCIATION, *The Natural Rubber Formulary and Property Index*. Luton Limited, 1984.
- [10] M. Morton, *Rubber Technology*, 2nd ed. Nova Iorque: Van Nostrand Reinhold, 1989.
- [11] W. Klingensmith, F. Jenkins, W. Klamp, and M. Fath, “Rubber Compounding,” in *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4 ed., J. W. & Sons, Ed. Nova Iorque, 1995.
- [12] R. G. Bauer, “Styrene-Butadiene Rubbers,” in *The Vanderbilt Rubber Handbook*, Norwalk: R. T. Vanderbilt Company, Inc., 1978.
- [13] J. P. Marril, “Nitrile Elastomers,” in *The Vanderbilt Rubber Handbook*, R. T. Vanderbilt Company, Inc, Ed. Norwalk, 1978.
- [14] NAGDI and KHAIRI, *Manuale della Gomma*. Tecniche Nuove, 1987.

8. REFERÊNCIAS

- [15] F. Barlow, *Rubber Compounding - Principles, Methods and Technics*. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1988.
- [16] S. Koch, T. Kempermann, and D. S. L. Summer J. Bayer AG, *Manual for the Rubber Industry*. Leverkusen: Development Section, 1993.
- [17] “Borracha EPDM.” [Online]. Available: <http://www.rubberpedia.com>. [Accessed: 12-Sep-2016].
- [18] M. Krambeer, *Rubber Compounding - advance course*. Hamburgo: Schill and Seilacher, 1991.
- [19] R. N. (Flexsys B. Datta, *Rubber Curing Systems*. ISBN 1-85957-326-6.
- [20] A. I. Medalia and G. Kraus, “Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers,” in *Science and Technology of Rubber*, Nova Iorque: Academic Press.
- [21] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, Nova Iorque: Cornell Univ. Press, 1953.
- [22] E. M. Dannenberg, “Carbon Black,” in *The Vanderbilt Rubber Handbook*, Norwalk: R. T. Vanderbilt Company, Inc., 1978.
- [23] A. Y. Coran, “Vulcanization,” in *Science and Technology of Rubber*, 2nd ed., Nova Iorque: Academic Press, 1994.
- [24] F. P. Incropera, A. S. Lavine, D. P. Dewitt, and T. L. Bergman, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 7th ed. John Wiley & Sons, Inc, 2011.
- [25] “PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS - Transferência de calor.” [Online]. Available: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=248&Itemid=422. [Accessed: 01-Aug-2016].
- [26] R. F. Grossman, *The Mixing of Rubber*, Third Edit. Indiana, EUA: Chapman & Hall, 1997.
- [27] J. M. V. Fradinho, “A Influência de Alguns Parâmetros de Projeto na Funcionalidade de Juntas de Vedação de Cortiça com Borracha,” UNL, 2003.
- [28] R. Delgado, “Influência da Cortiça em Materiais Compósitos de Borracha Natural para Aplicações Anti-Vibráticas,” Lisboa, 1998.

- [29] G. Energia, “GALP TERMOIL 32.” galp energia, 2015.
- [30] “Instrumentação.” [Online]. Available: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=71&Itemid=462. [Accessed: 21-Sep-2016].
- [31] M. Scervini, “Thermocouples Operating Principles.” Department of Materials Science & Metallurgy, University of Cambridge, 2009.
- [32] “Sensores PT100.” [Online]. Available: <http://www.pt100sensores.com.br/pt100-sensores/>. [Accessed: 21-Sep-2016].
- [33] “O efeito de EPDM modificado com grupos mercapto ou tioacetato na cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM.” [Online]. Available: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282006000400009. [Accessed: 10-Aug-2016].

8. REFERÊNCIAS

APÊNDICE A: RESULTADOS DAS MEDIÇÕES REALIZADAS COM AS SONDAS NAS ESTUFAS

Nas Tabela 2, Tabela 3 e Tabela 4 estão representados os resultados de temperaturas ao longo do tempo, realizados com as sondas do *tipo K* ao longo de alguns ciclos de vulcanização.

Tabela 2 - Resultados obtidos das medições de temperaturas na lateral de 3 moldes do último carro da estufa e o molde do meio do 7º carro.

Tempo de Vulcanização (h)	Temperaturas (°C)				
	Entrada da Estufa - 8º Carro			7º Carro	Controlador
	Fundo	Meio	Topo	Meio	Lida
00:00	161,4	154	142,9	172	161,4
00:30	166,5	159	150,2	174,8	164,6
01:00	164,6	158,5	152,7	171,2	163,2
01:30	162,8	157,5	154,3	169	162,1
02:00	162,6	158,1	155,8	168	162,2
02:30	162,5	158,5	156,6	167,7	162
03:00	164	161,1	160,5	168,5	162
03:30	162,8	159,9	159,7	166,8	161,9
04:00	161,7	159	159,2	165,4	162
04:30	161,8	159,6	159,9	165,3	161,9
05:00	162,1	160	160,7	165,8	161,9
05:30	162	160,1	160,9	165,1	161,9
06:00	161,8	160,3	160,9	165,6	162,2
06:30	161,8	160,4	161,4	165,6	162
07:00	161,6	160,3	160,9	165,3	162
07:30	161,4	160,3	161,3	165,1	161,1
08:00	161,4	160,4	161,5	165	162,1
08:30	161,4	160	161,6	165	162,2
09:00	161,5	159,9	161,7	165	162
09:30	161,8	160,1	162	165,2	161,9
10:00	161,7	160	162	165,1	161,9
Média	162,3429	159,381	158,4142857	166,9761905	162,12

APÊNDICE A: RESULTADOS DAS MEDIÇÕES REALIZADAS COM AS SONDAS NAS ESTUFAS

Tabela 3 - Resultados obtidos das medições de temperaturas em torno do último molde da estufa com 8 carros.

Tempo de Vulcanização (h)	Temperaturas (°C)			
	Molde Fundo 8º Carro			Controlador
	Porta	Direita	Frente	Lida
00:00	127,1	149	126,6	165,6
00:30	134,3	151	133,7	164,4
01:00	137	151,1	134	163,5
01:30	138,5	150,9	134,9	163
02:00	139,6	150,9	136,4	162,7
02:30	141	151	140,3	162,5
03:00	142,5	151,5	143,2	162,3
03:30	143,6	151,8	145	162,2
04:00	143	151	145,5	162,1
04:30	143,4	151,3	146,1	162,2
05:00	144,1	151,3	146,7	162
05:30	144,5	151,6	149,3	162
06:00	144,6	151,4	149,7	161,9
06:30	144,7	151,3	149,4	162
07:00	145,5	151,7	149,2	162
07:30	146	151,4	149,4	162,1
08:00	146,4	151,8	149,5	162,2
08:30	146,1	151,8	149,3	162,1
09:00	146,7	151,5	149,3	161,9
09:30	146,5	151,4	149,2	161,8
10:00	146,5	151,4	149,7	162
Média	142,4571	151,2429	144,1143	162,5

APÊNDICE A: RESULTADOS DAS MEDIÇÕES REALIZADAS COM AS SONDAS NAS ESTUFAS

Tabela 4 - Resultados obtidos das medições de temperaturas em torno do último molde da estufa com 7 carros.

Tempo de Vulcanização (h)	Temperaturas (°C)			
	Molde Fundo 7º Carro			Controlador
	Porta	Direita	Frente	Lida
00:00	140,9	147,3	134,2	164,2
00:30	142,3	149,1	134,9	162,4
01:00	143,4	149,7	136,1	162,1
01:30	143,9	150,8	136,9	162
02:00	145	151,1	138	161,9
02:30	145,5	151,5	142,3	161,9
03:00	146	152,2	145,5	162,4
03:30	147,3	152,7	148,2	162,2
04:00	148,2	153	148,9	162
04:30	148,9	153,2	150,1	161,9
05:00	149,5	153,2	151	162,2
05:30	151,5	153	151,6	161,8
06:00	152,4	153,1	152,2	162
06:30	154	153,2	152,1	162,3
07:00	154,5	153,1	152,1	161,9
07:30	154,5	153	151,9	161,8
08:00	155	153,2	152	162,2
08:30	155,2	153,2	152,2	162,2
09:00	155,5	153,2	152,2	162
09:30	155,4	153,2	152	162,1
10:00	155,6	153,2	152	162,1
Média	149,7381	152,1524	146,9714	162,1714286

APÊNDICE B: EXEMPLOS DE MEDIÇÕES DE TEMPERATURAS DE BLOCOS

A Figura 33 e Figura 34 mostram resultados de medições de temperaturas de blocos no fim do ciclo de vulcanização, realizadas pelos operadores das estufas 1 e 3 respetivamente. Estas estufas vulcanizaram com 7 carros.

AMORIM
CORK COMPOSITES

CONTROLO de TEMPOS e TEMPERATURAS das ESTUFAS - LINHA CR

Estufa Nº 1

Data de Fabrico: 19/03/2016 Entrada 11 h 40 m

Data entrada estufa: 19/03/2016 Vulcanização a partir das 15 h 50 m

Tempo de estufa prevista: 9 horas Saída estufa 22 h 50 m

Compensação de tempo: ☒ SIM ☐ NÃO Motivo: _____

Tempo de compensação: _____ h _____ m

Referencia: 1028 Referencia: 1028 Referencia: 1028

SAÍDA da ESTUFA 1º carro		MEIO ESTUFA 5º carro		ENTRADA da ESTUFA 7º carro	
Nº molde	Temperatura	Nº molde	Temperatura	Nº molde	Temperatura
69	146.4	47	156.1	46	151.3
73	139.2	45	148.7	41	146.6
49	136.8	29	145.3	51	142.8
Dimensão molde	CAF	Dimensão molde	CAF	Dimensão molde	CAF

Temperatura do ultimo molde dos carros intermedios						
Carro	Ref#	Dimensão	Nº molde Topo	Temperatura Topo	Nº molde Fundo	Temperatura Fundo
2º	1028	CAF	78	154.8	28	143.1
3º	1028	CAF	77	152.9	74	138.4
4º	1028	CAF	79	154.1	80	141.8
6º	1028	CAF	96	153.8	33	143.2
7º						

Nota: Caso tenha dado compensação de tempo para attingimento da temperatura objectivo, no fim desse tempo, meça novamente a temperatura e registe os valores, ao lado da 1ª leitura.
Os blocos devem ser medidos mal a porta da estufa abra, se tal não for possivel registe o valor encontrado mas tenha em consideração que após 30m tem um decréscimo de aproximadamente 5 °C. Coloque um * no valor e indique o motivo no campo de observações.

Observações: _____

doc - ACC.184.3

Figura 33 – Exemplo de temperaturas de saída de blocos de uma estufa com 7 carros.

APÊNDICE B EXEMPLOS DE MEDIÇÕES DE TEMPERATURAS DE BLOCOS

AMORIM
CORK COMPOSITES

CONTROLO de TEMPOS e TEMPERATURAS das ESTUFAS - LINHA CR

Estufa Nº 3

Data de Fabrico: 12/09/16 Entrada 04 h 55 m

Data entrada estufa: 13/09/16 Vulcanização a partir das 05 h 45 m

Tempo de estufa prevista: 10 horas Saída estufa 16 h 00 m

Compensação de tempo: ☐ SIM ☒ NÃO Motivo: _____

Tempo de compensação: _____ h _____ m

Referencia: 1521 Referencia: 1521 Referencia: 1521

SAÍDA da ESTUFA 1º carro		MEIO ESTUFA 5º carro		ENTRADA da ESTUFA 8º carro	
Nº molde	Temperatura	Nº molde	Temperatura	Nº molde	Temperatura
<u>1</u>	<u>140 °C</u>	<u>78</u>	<u>142,4 °C</u>	<u>77</u>	<u>140,9 °C</u>
<u>22</u>	<u>144,9 °C</u>	<u>67</u>	<u>148,2 °C</u>	<u>34</u>	<u>146,9 °C</u>
<u>60</u>	<u>145,2 °C</u>	<u>28</u>	<u>153,2 °C</u>	<u>80</u>	<u>150,2 °C</u>
Dimensão molde	<u>CAB</u>	Dimensão molde	<u>CAF</u>	Dimensão molde	<u>CAF</u>

Temperatura do ultimo molde dos carros intermedios						
Carro	Ref#	Dimensão	Nº molde Topo	Temperatura Topo	Nº molde Fundo	Temperatura Fundo
<u>2º</u>	<u>1521</u>	<u>CAB</u>	<u>53</u>	<u>145,2 °C</u>	<u>8</u>	<u>149,4 °C</u>
<u>3º</u>	<u>1521</u>	<u>CAB</u>	<u>24</u>	<u>150 °C</u>	<u>75</u>	<u>154,3 °C</u>
<u>4º</u>	<u>1521</u>	<u>CAB</u>	<u>30</u>	<u>150,7 °C</u>	<u>30</u>	<u>152,7 °C</u>
<u>6º</u>	<u>1521</u>	<u>CAF</u>	<u>77</u>	<u>142,9 °C</u>	<u>74</u>	<u>152,7 °C</u>
<u>7º</u>	_____	_____	_____	_____	_____	_____

Nota: Caso tenha dado compensação de tempo para atingimento da temperatura objectivo, no fim desse tempo, meça novamente a temperatura e registe os valores, ao lado da 1ª leitura.
Os blocos devem ser medidos mal a porta da estufa abra, se tal não for possível registe o valor encontrado mas tenha em consideração que após 30m tem um decréscimo de aproximadamente 5 °C. Coloque um * no valor e indique o motivo no campo de observações.

Observações: _____

ACC-184.3

Figura 34 – Exemplo de temperaturas de saída de blocos da estufa 3.

APÊNDICE C: INSTRUMENTAÇÃO

A instrumentação de medida é utilizada em diversos processos industriais. Esta serve para monitorizar e controlar algumas variáveis dos processos, como a temperatura, pressão, nível, caudal, condutividade, etc.[30]

Os sensores podem ser classificados segundo alguns critérios, como:[30]

- A variável a medir – sensores de nível, de pressão, de temperatura, etc;
- Tipo de sinal de saída – pneumáticos, analógicos, digitais;
- Princípio físico utilizado – Capacitativos, óticos, indutivos;
- Tipo de processamento e conversão de sinal – sensores inteligentes, passivos, ativos;
- Relação entrada/saída – sensores com resposta de 1ª ordem, de 2ª ordem.

- **TERMOPARES**

Os termopares são sensores de temperatura simples e de baixo custo, e podem ser utilizados em diversos processos de medição de temperatura. São constituídos por dois metais unidos numa das extremidades. Existem vários termopares e cada um possui diferentes curvas de diferença de potencial vs temperatura. Os termopares utilizados neste trabalho são do *tipo K* que são termopares de uso mais comum. São de baixo custo e trabalham numa gama de temperaturas entre -200°C e os 1200°C, com uma sensibilidade de 41 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$. [31]

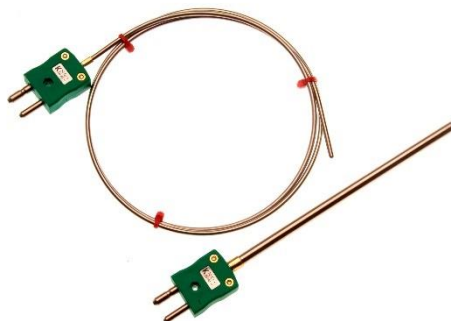


Figura 35 - Exemplo de termopar tipo K

• TERMORRESISTÊNCIAS

As Termorresistências são sensores de temperatura muito utilizados tanto em laboratório como na indústria, devido à alta estabilidade que apresenta, repetibilidade, resistência à contaminação, baixa influência de ruídos e precisão de leitura elevada. As Termorresistências, bulbos de resistência, termômetros de resistência ou RTD são sensores que se baseiam no princípio de variação ôhmica em função da temperatura. Aumentam a resistência com o aumento da temperatura. As Termorresistências utilizadas neste trabalho são do tipo *PT100* que é uma termorresistência em platina que a 0°C apresenta resistência de 100Ω.[32]

A Figura 36 mostra um ciclo de vulcanização registrado por um registrador *YOKOGAWA* já com as termorresistências tipo *PT100* instaladas.

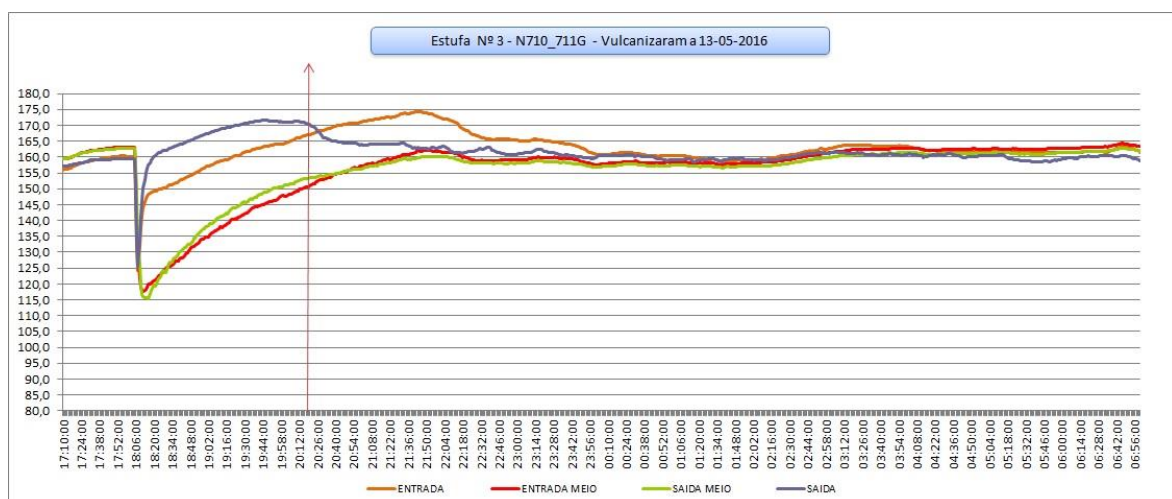


Figura 36 - Exemplo de um ciclo de vulcanização registrado pelo registrador *YOKOGAWA*.

APÊNDICE D: ESPECIFICAÇÃO TERMOFLUÍDO

Os dados abaixo referem-se às especificações do termofluído utilizado nas caldeiras da ACC. Estes dados foram fornecidos pela galp energia.

Descrição

Óleo mineral parafínico, inibido contra a oxidação para transferência de calor em instalações térmicas funcionando por circulação do fluido térmico em fase líquida.

Propriedades

Boa estabilidade térmica e resistência à oxidação, permitindo longa duração em serviço.
Elevado índice de viscosidade.
Boa fluidez permitindo uma circulação fácil a baixas temperaturas.
Não ataca os metais normalmente utilizados nas instalações térmicas.
Compatível com elastômeros do tipo NBR.

Aplicações

Unidades de transferência de calor de instalações industriais diversas, nomeadamente petrolífera, alimentar, papel, têxteis, entre muitas outras.
Pode também ser aplicado em radiadores a óleo (aquecedores).
Suporta temperaturas até:
Sistemas fechados: 280 °C
Sistemas abertos: 180 °C

Dados Técnicos

Testes	Métodos	Resultados
Massa Volúmica a 15 °C, kg/l	ASTM D 1298 / D 4052	0,871
Viscosidade Cinemática a 40 °C, mm²/s	ASTM D 445 / D 7042	32
Índice de Viscosidade	ASTM D 2270	106
Ponto de Fluxão, °C	ASTM D 97 / D 6892	-12
Ponto de Inflamação, COC, °C	ASTM D 92	236
Ponto de Inflamação, °C	ASTM D 93	218
Perdas por Evaporação (Noack), %	DIN 51581 / CEC-L-40-93	16,3
Número de Acidez, mgKOH/g	ASTM D 664 / D 974	0,06
Espumas, ml/ml		10/0
- SEQ. I Tend/Fst		20/0
- SEQ. II Tend/Fst	ASTM D 892	20/0
- SEQ. III Tend/Est.		
Libertação de Ar a 50 °C, min.	IP 313	6,7

APÊNDICE D: ESPECIFICAÇÃO TERMOFLUÍDO

Resíduo Carbonoso Ramsbottom, %	ASTM D 524	0,13
Ensaio de Oxidação	IP 048	
- Relação de Viscosidade		1,17
- Aumento de Res. Carb., % (m/m)		0,57
Corrosão ao Cobre, 100 °C, 3 h	ASTM D 130 / D 4048	1a
Gráfico da variação da Condutividade Térmica com a Temperatura		Em anexo
Gráfico da variação do Calor Específico com a Temperatura		Em anexo
Gráfico da variação da Viscosidade com a Temperatura		Em anexo
Gráfico da variação da Pressão de Vapor com a Temperatura		Em anexo
Curva de arrefecimento		Em anexo